

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 B29B 11/16, C04B 26/06, C08L 33/06 // B29K 105:06, 33:00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/21692</p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月6日 (06.05.99)</p>																				
<table border="0"> <tr> <td data-bbox="220 478 808 1045"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04799</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月23日 (23.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/295572</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295573</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295574</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295575</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/355576</td> <td>1997年12月24日 (24.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/355577</td> <td>1997年12月24日 (24.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP)</p> </td> <td data-bbox="808 478 1401 1045"> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>小柳精也 (KOYANAGI, Seiya) [JP/JP] 米倉克実 (YONEKURA, Katsumi) [JP/JP] 佐伯慎二 (SAIKI, Shinji) [JP/JP] 林健太郎 (HAYASHI, Kentaro) [JP/JP] 中原禎仁 (NAKAHARA, Yoshihito) [JP/JP] 岸本祐一郎 (KISHIMOTO, Yuichiro) [JP/JP] 〒461-8677 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 若林 忠, 外 (WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04799</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月23日 (23.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/295572</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295573</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295574</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295575</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/355576</td> <td>1997年12月24日 (24.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/355577</td> <td>1997年12月24日 (24.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP)</p>	特願平9/295572	1997年10月28日 (28.10.97)	JP	特願平9/295573	1997年10月28日 (28.10.97)	JP	特願平9/295574	1997年10月28日 (28.10.97)	JP	特願平9/295575	1997年10月28日 (28.10.97)	JP	特願平9/355576	1997年12月24日 (24.12.97)	JP	特願平9/355577	1997年12月24日 (24.12.97)	JP	<p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>小柳精也 (KOYANAGI, Seiya) [JP/JP] 米倉克実 (YONEKURA, Katsumi) [JP/JP] 佐伯慎二 (SAIKI, Shinji) [JP/JP] 林健太郎 (HAYASHI, Kentaro) [JP/JP] 中原禎仁 (NAKAHARA, Yoshihito) [JP/JP] 岸本祐一郎 (KISHIMOTO, Yuichiro) [JP/JP] 〒461-8677 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 若林 忠, 外 (WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04799</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月23日 (23.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/295572</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295573</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295574</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/295575</td> <td>1997年10月28日 (28.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/355576</td> <td>1997年12月24日 (24.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/355577</td> <td>1997年12月24日 (24.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP)</p>	特願平9/295572	1997年10月28日 (28.10.97)	JP	特願平9/295573	1997年10月28日 (28.10.97)	JP	特願平9/295574	1997年10月28日 (28.10.97)	JP	特願平9/295575	1997年10月28日 (28.10.97)	JP	特願平9/355576	1997年12月24日 (24.12.97)	JP	特願平9/355577	1997年12月24日 (24.12.97)	JP	<p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>小柳精也 (KOYANAGI, Seiya) [JP/JP] 米倉克実 (YONEKURA, Katsumi) [JP/JP] 佐伯慎二 (SAIKI, Shinji) [JP/JP] 林健太郎 (HAYASHI, Kentaro) [JP/JP] 中原禎仁 (NAKAHARA, Yoshihito) [JP/JP] 岸本祐一郎 (KISHIMOTO, Yuichiro) [JP/JP] 〒461-8677 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 若林 忠, 外 (WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			
特願平9/295572	1997年10月28日 (28.10.97)	JP																				
特願平9/295573	1997年10月28日 (28.10.97)	JP																				
特願平9/295574	1997年10月28日 (28.10.97)	JP																				
特願平9/295575	1997年10月28日 (28.10.97)	JP																				
特願平9/355576	1997年12月24日 (24.12.97)	JP																				
特願平9/355577	1997年12月24日 (24.12.97)	JP																				
<p>(54) Title: ACRYLIC SMC OR BMC, PROCESSES FOR THE PREPARATION OF THE SAME, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACRYLIC SYNTHETIC MARBLE, AND THICKENING AGENT</p> <p>(54) 発明の名称 アクリル系SMC又はBMC、その製造方法、アクリル系人工大理石の製造方法、及び増粘剤</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Acrylic SMCs or BMCs which contain a thickening agent comprising a powdered polymer (C) exhibiting a bulk density of 0.1 to 0.7 g/ml, a linseed oil absorption of 60 to 200 ml/100 g, a degree of swelling of 16 or above in methyl methacrylate and a specific surface area of 1 to 100 m²/g and which are improved in the resistance to boiling water by adding thereto a powdered polymer (C1) free from a surfactant or a powdered polymer (C2) comprising a reactive surfactant as the constituent or regulated in thickening speed by adding thereto a noncross-linked powdered polymer (C3) having an Mw of 100,000 to less than 2,500,000, a noncross-linked powdered polymer (C4) having an Mw of 2,500,000 to 5,000,000, a cross-linked powdered polymer (C5) or a powdered polymer (D) having a specific surface area of 0.01 m²/g to less than 1 m²/g; processes for the preparation of the same; a process for the production of an acrylic synthetic marble by extruding the components by the use of a kneader-extruder (9) and shaping the extrudate; and a thickening agent comprising the powdered polymer (C).</p> <div data-bbox="711 1255 1360 1627"> </div>																						

(57)要約

嵩密度が0.1～0.7 g/ml以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が60～200 ml/100 gの範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が1～100 m²/gの範囲内である重合体粉末(C)を増粘剤として添加する場合、界面活性剤を含有しない重合体粉末(C1)、反応性界面活性剤を構成成分とする重合体粉末(C2)を用いて耐熱水性を向上し、又は、Mw10万以上250万未満の非架橋重合体粉末(C3)、Mw250万以上500万以下の非架橋重合体粉末(C4)、架橋重合体粉末(C5)、比表面積が0.01 m²/g以上1 m²/g未満の重合体粉末(D)を用いて、増粘速度を制御したアクリル系SMC又はBMC；その製造方法；各成分を混練押し出し機(9)で押し出し賦型するアクリル系人工大理石の製造方法；及び増粘剤。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

明 細 書

アクリル系 SMC 又は BMC、その製造方法、
アクリル系人工大理石の製造方法、及び増粘剤

技術分野

本発明は、増粘速度の制御性が良好で、取り扱い性、成形加工性、保存安定性に優れたアクリル系 SMC（シート・モールディング・コンパウンド）又は BMC（バルク・モールディング・コンパウンド）及びその製造方法；生産性が高く、外観及び耐熱水性の良好なアクリル系人工大理石の製造方法；並びに、増粘性及び耐熱水性が良好な増粘剤に関する。

背景技術

アクリル系樹脂に水酸化アルミニウム等の無機充填剤を配合したアクリル系人工大理石は、優れた成形外観、柔らかな手触り及び耐候性等の各種の卓越した機能特性を有しており、キッチンカウンター等のカウンター類、洗面化粧台、防水パン、その他建築用途に広く使用されている。これらは一般に、アクリル系シラップに無機充填剤を分散させたいわゆるプレミックスを成形型内に充填し、これを比較的低温で硬化重合させる注型法で製造されている。しかし、このアクリル系シラップは沸点が低いので、硬化温度を低くせざるを得ず、これに起因して成形時間に長時間を要するので生産性が低い。また、プレミックスの型内への充填性に問題があるので、成形品の形状が制限される。

これらの欠点を改良するため、樹脂シラップを増粘剤で増粘させて得られる BMC を加熱加圧成形することによってアクリル系人工大理石を製造する検討が、従来よりなされている。

例えば、特開平 5-32720 号公報には、アクリル系重合体を予めアクリル系単量体に溶解させたアクリル系シラップに、無機充填剤、及び、懸濁重合によって得られる特定の膨潤度を有する架橋樹脂粉末を配合した、取り扱い性、成形性が良好な人工大理石用アクリル系 BMC が開示されている。

また、特開平6-298883号公報には、アクリル系重合体を予めアクリル系単量体に溶解させたアクリル系シラップに、無機充填剤、及び、該シラップに対して難溶性である熱可塑性アクリル系樹脂粉末を配合した、加熱硬化時の低収縮性に優れる人工大理石用アクリル系BMCが開示されている。

また、特開平6-313019号公報には、アクリル系重合体を予めアクリル系単量体に溶解させたアクリル系シラップに、乳化重合で得られる架橋重合体を噴霧乾燥処理した樹脂粉末を配合することによって、成形時のクラック発生を防止し、成形品の外観や増粘安定性が向上した人工大理石用アクリル系BMCが開示されている。

また、特公平5-13899号公報には、特定量の架橋剤を含有するアクリル系単量体に、無機充填剤、及び、特定の平均分子量を有するアクリル系樹脂粉末を配合した、耐熱性に優れる人工大理石用アクリル系BMCが開示されている。

しかし、特開平5-32720号公報、特開平6-298883号公報、及び特開平6-313019号公報に開示されている方法では、予めアクリル系重合体をアクリル系単量体に溶解させてシラップを作製しているため、工程数が多くなり、製造コストが高くなる傾向にある。さらに、これらに開示されている樹脂粉末を増粘剤として使用した場合には、アクリル系BMCを得るためのプレミックスの熟成に長時間（24時間程度）が必要となる傾向にあり、生産性が低下する。

一方、特公平5-13899号公報に開示されている方法では、アクリル系シラップを経由せずに、直接、アクリル系単量体と無機充填剤と重合体粉末とを混合して、アクリル系BMCを得ている。しかし、重合体粉末を溶解させて増粘させるために、60℃の温度で30分以上混練させているため、アクリル系BMCに長時間の熱履歴がかかり、得られるアクリル系BMCの保存安定性が悪くなる。さらに、この方法において、着色樹脂粒子を配合して石目調のアクリル系BMCを得ようとすると、混練中に着色樹脂粒子が溶解してしまい、石目模様が極めて不鮮明になってしまうか、あるいは石目模様が無くなってしまい、外観が悪くなってしまう。

これらの問題を解決するために、本発明者らは、特定の嵩密度と、特定の吸油量と、特定の膨潤度と、特定の比表面積を有する重合体粉末を増粘剤として用いると、増粘速度が速く、熟成が不要で、石目模様が鮮明となるアクリル系BMCが得られ

ることを見い出した（国際公開WO 97/40098号）。

発明の開示

本発明は、本発明者らが見い出した上述の増粘剤に関して、得られる成形品の耐熱水性、増粘速度の制御性などの点をさらに改良すべくなされたものである。

すなわち、本発明の目的は、外観及び耐熱水性の良好なアクリル系人工大理石等の成形品の製造に有用で、増粘速度の制御性、取り扱い性、成形加工性、保存安定性に優れたアクリル系SMC又はBMC及びその製造方法；生産性が高く、外観及び耐熱水性の良好なアクリル系人工大理石の製造方法；並びに、それら用途に好適な増粘剤を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成すべく検討した結果、特定の増粘剤を使用することによって、耐熱水性の良好なアクリル系人工大理石を製造できることを見出し、また、特定の増粘剤を併用することによって、増粘速度をコントロールすることが可能であり、取り扱い性に優れたアクリル系SMC又はBMCを製造できることを見出し、また、特定の増粘剤を特定の条件下で混練することによって、保存安定性が良好で、石目模様の鮮明なアクリル系SMC又はBMCを生産性高く連続的に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物（A）、無機充填剤（B）、及び、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末（C）、さらに所望により無機充填剤含有樹脂粒子（E）を含有するアクリル系SMC又はBMCにおいて、

重合体粉末（C）が、界面活性剤を含有しない重合体粉末（C1）、及び／又は、反応性界面活性剤を構成成分とする重合体粉末（C2）からなるアクリル系SMC又はBMC；又は、

重合体粉末（C）が、重量平均分子量が10万以上250万未満の範囲内である非架橋重合体粉末（C3）、重量平均分子量が250万以上500万以下の範囲内である非架橋重合体粉末（C4）、及び、架橋重合体粉末（C5）から選ばれる少

なくとも2種を含有するアクリル系SMC又はBMCに関するものであり；

アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物（A）、無機充填剤（B）、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末（C）、及び、比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内である重合体粉末（D）、さらに所望により無機充填剤含有樹脂粒子（E）を含有するアクリル系SMC又はBMCに関するものであり；

上記成分（A）、成分（B）及び成分（C）、さらに所望により成分（E）を、均一混合して増粘させて餅状物とした後に、押し出して、所定の形状に賦型するアクリル系SMC又はBMCの製造方法において、成分（C）として、成分（C3）、成分（C4）及び成分（C5）から選ばれる少なくとも2種を併用するアクリル系SMC又はBMCの製造方法に関するものであり；

上記成分（A）、成分（B）、成分（C）及び成分（D）、さらに所望により成分（E）を、均一混合して増粘させて餅状物とした後に、押し出して、所定の形状に賦型するアクリル系SMC又はBMCの製造方法に関するものであり；

上記成分（A）、成分（B）及び成分（C）、さらに所望により成分（E）を、 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲内で20分以内に混練し、増粘させる工程を含むアクリル系SMC又はBMCの製造方法、すなわち熟成により増粘させてから、得られた増粘物を押し出して所定の形状に連続的に賦型するバッチ式方法に関するものであり；

上記成分（A）、成分（B）及び成分（C）、さらに所望により成分（E）を、 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲内で均一混合すると同時に増粘させて餅状物とした後に押し出す工程を20分以内に行い、所定の形状に連続的に賦型するアクリル系SMC又はBMCの製造方法、すなわち短時間に増粘させる重合体粉末を用いることにより混合と同時に増粘した増粘物をすぐに押し出して、連続的に賦型する方法に関するものであり；

上記各アクリル系SMC又はBMCを、加熱加圧硬化するアクリル系人工大理石の製造方法に関するものであり；

嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が

60～200 ml / 100 g の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が1～100 m²/g の範囲内であり、反応性界面活性剤を構成成分とする重合体粉末（C2）からなる増粘剤に関するものであり；

高密度が0.1～0.7 g / ml 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が60～200 ml / 100 g の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が1～100 m²/g の範囲内であり、界面活性剤を含有しない重合体粉末（C1）からなる増粘剤に関するものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のSMC又はBMCの連続製造方法の一例を模式的に示したものである。図2は、シート状に賦型したSMC又はBMCの一例を模式的に示したものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられるアクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物（A）は、アクリル系SMC又はBMCを成形する際に、適度な流動性を与える成分である。

成分（A）の含有量は、特に制限されないが、本発明のアクリル系SMC又はBMC 100重量%中5～80重量%の範囲内が好ましい。この含有量が5重量%以上の場合、アクリル系SMC又はBMCの流動性が良好となる傾向にあり、また、80重量%以下の場合、硬化時の収縮率が低くなる傾向にある。この含有量の下限值については、10重量%以上がより好ましく、15重量%以上が特に好ましい。この含有量の上限值については、50重量%以下がより好ましく、40重量%以下が特に好ましい。

成分（A）のうち、アクリル系単量体は、メタクリロイル及び／又はアクリロイル基を有する単量体であり、特に限定されない。例えば、メチルメタクリレート、炭素数2～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロヘキサン環を持つエステル基を有する（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のビスシクロ環を持つエステル基を有する（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート

等のトリシクロ環を持つエステル基を有する（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートやテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の環状エーテル構造を持つエステル基を有する（メタ）アクリレート、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族環を持つエステル基を有する（メタ）アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート等のフッ素原子を持つエステル基を有する（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、（メタ）アクリル酸アミド等の単官能性単量体；及び、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸と多価アルコール〔例えばペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等〕との多価エステル、アリル（メタ）アクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。これらは、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。なお、本明細書において「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及び／又はメタクリレート」を意味する。

特に、成分（A）中にメチルメタクリレートを含むと、得られる成形品の外観が良好となる傾向にあり好ましい。メチルメタクリレートの含有量は、特に限定されないが、アクリル系SMC又はBMC100重量%中1～20重量%の範囲内であることが好ましい。この含有量の下限值については5重量%以上がより好ましく、また、上限値については15重量%以下がより好ましい。

成分（A）のうち、アクリル系単量体混合物は、アクリル系単量体と、アクリル

系単量体以外の単量体との混合物であってもよい。アクリル系単量体以外の単量体としては、例えば、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル、フマル酸、フマル酸エステル等が挙げられる。

本発明のアクリル系SMC又はBMCを用いて得られる成形品に、耐熱性、耐熱水性、強度、耐溶剤性、寸法安定性等の特性を付与するには、成分(A)中に多官能性単量体を含有させるのが好ましい。この場合、多官能性単量体の含有量は、特に制限されないが、上記効果をより有効に得るには、アクリル系SMC又はBMC 100重量%中1~30重量%の範囲内が好ましい。この含有量の下限值については3重量%以上がより好ましく、また、上限値については20重量%以下がより好ましい。

特に、多官能性単量体としてネオペンチルグリコールジメタクリレート及び/又は1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートを使用すると、表面光沢及び耐熱水性の極めて優れた成形品が得られるので好ましい。この場合、ネオペンチルグリコールジメタクリレート及び/又は1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートと他の多官能性単量体を併用してもよい。

また、アクリル系単量体混合物(A)は、アクリル系重合体を含有したシラップであってもよい。このシラップは、先に述べたアクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物を部分重合することによって、成分(A)中にその重合体成分を生成したものでよい。また、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法によって、先に述べたアクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物から重合して得られるアクリル系重合体を、別途、成分(A)中に溶解させたものでよい。

上述のように、アクリル系単量体混合物(A)は、アクリル系重合体を含有したシラップであってもよいが、アクリル系単量体混合物をそのまま使用の方が、シラップを作製する工程が省略でき、生産性が高くなるため好ましい。

本発明で用いられる無機充填剤(B)は、アクリル系SMC又はBMCを成形して得られる成形品に大理石調の質感や耐熱性を与える成分である。

成分(B)の含有量は、特に制限されないが、アクリル系SMC又はBMC 100重量%中20~80重量%の範囲内が好ましい。この含有量が20重量%以上の

場合に、得られる成形品の質感や耐熱性等が良好となる傾向にあり、また、硬化時の収縮率が低くなる傾向にある。一方、この含有量が80重量%以下の場合に、アクリル系SMC又はBMCの流動性が良好となる傾向にある。この含有量の下限值については、30重量%以上がより好ましく、40重量%以上が特に好ましい。また、上限値については、75重量%以下がより好ましく、70重量%以下が特に好ましい。

無機充填剤(B)としては、特に制限は無いが、例えば、水酸化アルミニウム、シリカ、アモルファスシリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレー、ガラスパウダー等が挙げられる。これらは、必要に応じて適宜使用すればよい。中でも、得られる成形品の質感の面から、水酸化アルミニウム、シリカ、アモルファスシリカ、ガラスパウダーが好ましい。

本発明で用いられる重合体粉末(C)は、増粘剤として良好に機能する。この重合体粉末(C)は、嵩密度が0.1~0.7 g/ml以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が60~200 ml/100 gの範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が1~100 m²/gの範囲内である。

重合体粉末の嵩密度が、0.1 g/ml以上の場合に、重合体粉末が飛散しにくくなり、その製造時における歩留まりが良好となり、重合体粉末を添加、混合する際の粉立ちが減少し、作業性が良好になる。また、0.7 g/ml以下の場合に、少量の重合体粉末の使用量で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利となる。嵩密度の下限値については、0.15 g/ml以上がより好ましく、0.2 g/ml以上が特に好ましい。上限値については、0.65 g/ml以下がより好ましく、0.6 g/ml以上が特に好ましい。

また、重合体粉末のアマニ油に対する吸油量が60 ml/100 g以上の場合に、少量の重合体粉末の使用量で十分な増粘効果が得られ、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利となる。さらに、この場合、この重合体粉末を含むアクリル系SMC又はBMCを御影石調人工大理石の製造に使用すると、石目模様の鮮明性が良くなる傾向にある。これは、この重合体粉末がアクリル系単

量体を多量に吸油するので、石目の模様剤である無機充填剤含有樹脂粒子のアクリル系単量体による膨潤が抑制されるからである。また、この吸油量が $200\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下の場合に、重合体粉末の分散性が良好となり、アクリル系 SMC 又は BMC を製造する際の混練性が良好となる。この吸油量の下限値については、 $70\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上がより好ましく、 $80\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上が特に好ましい。上限値については、 $180\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下がより好ましく、 $140\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下が特に好ましい。

また、重合体粉末のメチルメタクリレートに対する膨潤度が 16 倍以上の場合に、増粘効果が十分となる。この膨潤度は、20 倍以上であることがより好ましい。

また、重合体粉末の比表面積が $1\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の場合に、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となり、アクリル系 SMC 又は BMC の生産性が向上する。また、比表面積が $100\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の場合に、重合体粉末のアクリル系単量体に対する分散性が良好となり、アクリル系 SMC 又は BMC の混練性が良好となる。比表面積の下限値については、 $3\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $5\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上が特に好ましい。

また、重合体粉末 (C) の平均粒子径は、特に制限されないが、 $1 \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合に、粉末の粉立ちが減少し、重合体粉末の取り扱い性が良好となる傾向にあり、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合に、得られる成形品の外観、特に、光沢と表面平滑性が良好となる傾向にある。この平均粒子径の下限値については、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。上限値については、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

また、重合体粉末 (C) は、一次粒子同士が凝集した二次凝集体であることが好ましい。重合体粉末が二次凝集体の形状を有する場合には、アクリル系単量体成分の吸収速度が速く、増粘性が極めて良好となる傾向にある。

また、この場合、重合体粉末の一次粒子の平均粒子径は $0.03 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。一次粒子の平均粒子径が $0.03 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内において、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が室温で短時間で可能となり、生産性が向上する傾向にある。この一次粒子の平均粒子径の下限値に

については、 $0.07\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。上限値については、 $0.7\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

成分(C)の含有量は、特に制限されないが、アクリル系SMC又はBMC100重量%中1~30重量%の範囲内であることが好ましい。この含有量が1重量%以上の場合に高い増粘効果が得られる傾向にあり、また、30重量%以下の場合に、アクリル系SMC又はBMCの混練性が良好となる傾向にある。この含有量の下限値については、2重量%以上がより好ましく、3重量%以上が特に好ましい。上限値については、20重量%以下がより好ましく、15重量%以下が特に好ましい。

重合体粉末(C)を構成する重合体としては、種々のものを必要に応じて適宜選択して使用でき、特に限定されるものではない。得られるアクリル系人工大理石の外観等の点を考慮に入れると、アクリル系重合体であることが好ましい。

重合体粉末(C)の構成成分(重合に使用する単量体等)としては、例えば、メチルメタクリレート、炭素数2~20のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロヘキサン環を持つエステル基を有する(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のビスシクロ環を持つエステル基を有する(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等のトリシクロ環を持つエステル基を有する(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートやテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の環状エーテル構造を持つエステル基を有する(メタ)アクリレート、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族環を持つエステル基を有する(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等のフッ素原子を持つエステル基を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等の単官能性単量体；及び、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレー

ト、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、及び、（メタ）アクリル酸と多価アルコール〔例えばペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等〕との多価エステル、アリル（メタ）アクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。これらは、必要に応じて単官能性単量体を単独で重合して単独重合体としてもよいし、二種以上の単官能性単量体を併用して共重合体としてもよいし、単官能性単量体と多官能性単量体を使用して架橋重合体としてもよい。成分（A）との親和性を考慮に入れると（メタ）アクリル系単量体が好ましい。

重合体粉末（C）の製造方法は、特に制限されず、公知の重合方法で製造することができる。中でも、乳化重合で得られたエマルジョンに噴霧乾燥、フリーズドライ等の処理を行って重合体粉末を得る方法は、本発明で使用する特定の嵩密度と吸油量と比表面積とを有する重合体粉末を効率よく製造できるので好ましい。

この場合、界面活性剤を使用した乳化重合法でもよいし、反応性界面活性剤を使用した乳化重合法でもよいし、界面活性剤を使用しないソープフリー乳化重合法でもよい。

ただし、乳化重合で得られる重合体粉末を用いると、界面活性剤の溶出によって成形品の耐熱水性が低下する場合がある。そこで、特に、界面活性剤を使用しないソープフリー乳化重合法で製造された、界面活性剤を含有しない重合体粉末（C1）、及び／又は、反応性界面活性剤を使用した乳化重合法により製造された、反応性界面活性剤を構成成分とする重合体粉末（C2）を用い、成形品の耐熱水性の低下を防止することが好ましい。

重合体粉末（C1）を増粘剤として用いたアクリル系SMC又はBMC中には、界面活性剤が含有されていないので、成形品が熱水にさらされた場合においても、耐熱水性を低下させる界面活性剤の水相への溶出が発生しない。

また、重合体粉末（C 2）を増粘剤として用いたアクリル系SMC又はBMCでは、界面活性剤が重合体粉末（C 2）の重合体鎖中に結合されているので、成形品が熱水にさらされた場合においても、界面活性剤が水相へ溶出することが抑制される傾向にある。

ここで、反応性界面活性剤とは、分子中に重合性官能基を有する界面活性剤をいう。重合性官能基としては、特に制限はなく、重縮合型の官能基でもよいし、付加重合型の官能基でもよい。特に、耐熱水性の面から、付加重合型の官能基が好ましい。付加重合型の官能基としては、アリル基、スチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、ブタジエニル基、マレイン酸エステル基等の二重結合が挙げられる。ただし、これに限定されるものではない。

重合性官能基の数については、界面活性剤1分子中に1個以上あればよい。好ましくは1～5個、より好ましくは1～2個、特に好ましくは1個である。

反応性界面活性剤の種類としては、特に制限はなく、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられ、これらは単独で又は必要により2種以上を併用して使用することができる。

反応性界面活性剤の具体例としては、花王（株）製の商品名ラテムルS-180、S-180A、旭電化工業（株）製の商品名アデカリアソープSE-5N、SE-10N、SE-20N、NE-10、NE-20、NE-30、NE-40、NE-50、NE-80、NE-100、日本乳化剤（株）製の商品名Antox-MS-60、Antox-MS-2N、Antox-MS-NH₄、RA-1020、RA-1120、RA-1820、RF-751、RMA-564、RMA-568、RMA-506、RMA-1120等が挙げられる。

反応性界面活性剤の使用量は、特に制限されないが、乳化重合する単量体100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲内で使用することが、重合安定性の点で好ましい。

重合体粉末（C）の重量平均分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が大きいほど成形品の耐熱水性が良好となる傾向にある。また、重合体粉末（C）は、非架橋重合体であっても、架橋重合体であってもよく、特に制限はない。

また、重合体粉末（C）は、その重合体の化学的組成、構造、分子量等が互いに

異なったコア相とシェル相から構成された、いわゆるコア／シェル構造を有する重合体粉末とすることもできる。この場合、コア相は非架橋重合体であっても架橋重合体であってもよいが、シェル相は非架橋重合体であることが好ましい。

ただし、重合体粉末（C）を増粘剤として用いる方法では、熟成が不要である反面、増粘速度が速すぎて、材料を混練してBMCを得たり、あるいは、得られたBMCを押し出して賦型したりする際に、使用する装置によっては、混練が困難であったり、押し出しが困難であったりする場合がある。

そこで、特に、重合体粉末（C）として、重量平均分子量が10万以上250万未満の範囲内である非架橋重合体粉末（C3）、重量平均分子量が250万以上500万以下の範囲内である非架橋重合体粉末（C4）、及び、架橋重合体粉末（C5）から選ばれる少なくとも2種を併用して、増粘速度をコントロールすることが好ましい。ここでいう重量平均分子量とは、GPC法によるポリスチレン換算値であり、具体的には、後述する実施例で採用した条件に従って測定した値である。

これら重合体粉末（C3）～（C5）は、重量平均分子量の違いや架橋構造の有無によって、アクリル系単量体（A）中への溶解性が異なる。したがって、これらの成分を併用することにより、増粘速度を任意にコントロールすることが可能となる。

重量平均分子量が10万以上250万未満の範囲内である非架橋重合体粉末（C3）を用いると、成分（A）中で速やかに溶解する傾向にある。その重量平均分子量の下限值については、30万以上がより好ましく、50万以上が特に好ましい。上限値については、220万以下がより好ましく、200万以下が特に好ましい。

重量平均分子量が250万以上500万以下の範囲内である非架橋重合体粉末（C4）は、非架橋重合体粉末（C3）よりも成分（A）中での溶解に時間がかかる傾向にある。その重量平均分子量の下限值については、300万以上がより好ましい。上限値については、400万以下がより好ましい。

架橋重合体粉末（C5）は、架橋しているため、さらに非架橋重合体粉末（C4）よりも成分（A）中での溶解に時間がかかる傾向にある。

重合体粉末（C3）～（C5）の組合せは、特に制限されず、アクリル系SMC又はBMCを製造する際に使用する混練装置や押し出し装置の特性等に合わせて、

適宜選択すればよい。中でも、非架橋重合体粉末（C3）と非架橋重合体粉末（C4）の組合せ、あるいは非架橋重合体粉末（C3）と架橋重合体粉末（C5）の組合せが好ましい。

重合体粉末（C3）～（C5）の配合比は、特に制限されないが、2種を併用する場合は、両者が、5／95～95／5（重量比）の範囲内であることが好ましく、10／90～90／10（重量比）の範囲内であることがより好ましい。また、3種を併用する場合には、特に制限されないが、重合体粉末（C3）～（C5）の合計100重量部に対して、各粉末が少なくとも5重量部含有されることが好ましい。

また、重合体粉末（C）と共に、比表面積が $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内である重合体粉末（D）を配合して、増粘速度をコントロールすることも好ましい。重合体粉末（D）は、比表面積が極めて小さいので、重合体粉末（C）よりもアクリル系単量体（A）中での溶解に時間がかかる傾向にある。

重合体粉末（D）と併用する重合体粉末（C）としては、特に制限は無く、アクリル系SMC又はBMCを製造する際に使用する装置の特性等に合わせて、適宜選択すればよい。中でも、重合体粉末（D）と併用する重合体粉末（C）としては、重合体粉末（C3）～（C5）から選ばれる少なくとも1種が好ましく、特に重合体粉末（C3）が好ましい。

重合体粉末（C）と重合体粉末（D）の配合比は、5／95～95／5（重量比）の範囲内が好ましく、10／90～90／10（重量比）の範囲内がより好ましい。この配合比は、使用する装置の特性等に合わせて、適宜決定すればよい。

重合体粉末（D）の高密度、アマニ油に対する吸油量、メチルメタクリレートに対する膨潤度には、特に制限はない。また、重合体粉末（D）は架橋重合体でも非架橋重合体でもよい。また、重量平均分子量も特に制限はない。

重合体粉末（D）の構成成分（重合に使用する単量体等）としては、前述の重合体粉末（C）で挙げたアクリル系単量体などを使用できる。

重合体粉末（D）の製造方法は、特に制限されず、公知の重合方法を用いればよい。中でも、懸濁重合法によりビーズ状の重合体粉末を得る方法が、 $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内の比表面積を有する重合体粉末を効率よく製造できるので好ましい。

本発明のアクリル系SMC又はBMCは、さらに無機充填剤含有樹脂粒子（E）を含有することができ、これを成形することにより、鮮明な石目模様を有し意匠性に優れた御影石調人工大理石を得ることができる。

無機充填剤含有樹脂粒子（E）の含有量は、特に制限はないが、アクリル系SMC又はBMC 100重量%中1～50重量%の範囲内であることが好ましい。この含有量が1重量%以上の場合に、意匠性の良い石目模様が得られる傾向にあり、50重量%以下の場合に、アクリル系SMC又はBMCの製造時における混練性が良好となる傾向にある。この含有量の下限值については、5重量%以上がより好ましく、10重量%以上が特に好ましい。上限値については、40重量%以下がより好ましく、30重量%以下が特に好ましい。

無機充填剤含有樹脂粒子（E）を構成する樹脂は、メチルメタクリレートに溶解しない樹脂ならば何でもよく、例えば架橋アクリル樹脂、架橋ポリエステル樹脂、架橋スチレン樹脂などを挙げることができる。アクリル系樹脂との親和性が高く、美しい外観をした成形品が得られることから、架橋アクリル樹脂が好ましい。この架橋アクリル樹脂は、非架橋アクリル系重合体を含有していてもよい。

無機充填剤含有樹脂粒子（E）を構成する無機充填剤は、無機充填剤含有樹脂粒子（E）100重量%中、20～80重量%の範囲内で使用されるのが好ましい。この使用量が20重量%以上の場合に、成形品の質感や耐熱性等が良好となる傾向にあり、また、80重量%以下の場合に、強度の高い成形品を得ることが可能となる傾向にある。

無機充填剤含有樹脂粒子（E）を構成する無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレー、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、御影石調人工大理石を製造する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

無機充填剤含有樹脂粒子（E）の製造方法は特に限定されないが、例えば、熱プレス法、注型法などによって重合硬化して得られる無機充填剤入りの樹脂成形物を粉砕し、篩により分級する方法が挙げられる。例えば、アクリル系人工大理石を粉

碎し、分級する方法が好ましい。

無機充填剤含有樹脂粒子（E）の粒径は、成形品の肉厚以下のものが使用でき、1種のみ、あるいは、色や粒径の異なったものを2種以上併用することができる。

本発明のアクリル系SMC又はBMCには、必要に応じて、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルエチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、アゾビスイソブチロニトリル等の有機過酸化物、アゾ化合物等の硬化剤、ガラス繊維、炭素繊維等の補強材、着色剤、内部離型剤、低収縮剤、重合禁止剤等の各種添加剤を添加することができる。

本発明のアクリル系SMC又はBMCは、上述の成分（A）、成分（B）、成分（C）、並びに所望により成分（D）、成分（E）、その他の成分をこれらに加えて、混練することにより、製造することができる。各成分の混練手順は、特に制限なく、一度に各成分を混練してもよいし、各成分の一部を予め混合しておいてもよい。

また、成分（A）は、先に述べたように、アクリル系単量体又はアクリル系単量体の混合物をそのまま用いてもよく、あるいは、先に述べたように、アクリル系シラップとして用いてもよい。ただし、アクリル系単量体又はアクリル系単量体の混合物をそのまま用いる方が、アクリル系シラップを作製する工程が省略できるので好ましい。

混練温度は、特に制限されないが、20～70℃の範囲内が好ましい。混練温度が20℃以上の場合に、アクリル系SMC又はBMCの増粘速度が早くなる傾向にあり、アクリル系SMC又はBMCの生産性が向上する傾向にある。また、混練温度が70℃以下の場合に、アクリル系SMC又はBMCの貯蔵安定性が良好となる傾向にあり、また、無機充填剤含有樹脂粒子（E）を配合して石目調のアクリル系SMC又はBMCを製造する際には、石目の鮮明性が良好となる傾向にある。混練温度の下限値については、25℃以上がより好ましく、30℃以上が特に好ましい。上限値については、60℃以下がより好ましく、55℃以下が特に好ましい。

混練時間は、特に制限されないが、20分以内であることが好ましい。混練時間が20分以内の場合に、アクリル系SMC又はBMCの貯蔵安定性が良好となる傾向にあり、また、無機充填剤含有樹脂粒子（E）を配合して石目調のアクリル系SMC又はBMCを製造する際には、石目の鮮明性が良好となる傾向にある。混練時間の上限値については、15分以内がより好ましく、10分以内が特に好ましい。下限値については、特に制限されないが、10秒以上が好ましく、30秒以上がより好ましい。

本発明のアクリル系SMC又はBMCは、このように短い時間内でもべたつきのないレベルまで増粘するので、混練直後でも取り扱い性が良好である。また、このSMC又はBMCはそのまま熟成せずにプレス成形してもよいし、必要に応じて熟成させた後、プレス成形してもよい。

また、本発明においては、混練温度及び混練時間を上記範囲内で行うと、混練する際にアクリル系SMC又はBMCが受ける熱履歴が少くなるので、得られるアクリル系SMC又はBMCの保存安定性が良好となる傾向にある。

さらにまた、本発明においては、アクリル系SMC又はBMCに無機充填剤含有樹脂粒子（E）を配合して、石目模様を有する御影石調の人工大理石を得る場合には、混練温度及び混練時間を上記範囲内で行うと、無機充填剤含有樹脂粒子のアクリル系単量体（A）中での膨潤及び溶解が抑制される傾向にあり、得られる人工大理石の石目模様が鮮明となって外観が良好となる傾向にある。

本発明においては、上述の各構成成分を混練して増粘させた餅状物をそのまま使用してもよく、また、上述の各構成成分を混練して増粘させて、一旦餅状物とした後、押し出して、所定の形状に賦型して使用してもよく、さらにまた、上述の各構成成分を均一混合すると同時に増粘させて押し出し、所定の形状に賦型することによって、アクリル系SMC又はBMCを連続的に製造してもよい。

本発明においては、上述の工程において、使用する装置の特性等に合わせて、増粘速度をコントロールするために、先に述べたように2種以上の増粘剤（重合体粉末）を併用することが好ましい。

特に、各構成成分を混練して増粘させて、一旦餅状物とした後、押し出して所定の形状に賦型する場合には、重合体粉末（C）として、非架橋重合体粉末（C3）、

非架橋重合体粉末（C4）、及び、架橋重合体粉末（C5）から選ばれる少なくとも2種を併用するか、あるいは、重合体粉末（C）と重合体粉末（D）とを併用することが好ましい。重合体粉末（C3）～（C5）及び重合体粉末（D）の組合せは、特に制限されないが、少なくとも非架橋重合体粉末（C3）を使用することが好ましい。

本発明において、各構成成分の混練方法は、特に制限されないが、例えば、ニーダー、ミキサー、ロール、押し出し機、混練押し出し機等を使用することができる。特に、上述のように各構成成分を均一混合すると同時に増粘させて押し出し、所定の形状に賦型する場合には、混練押し出し機が好適に用いられる。

混練押し出し機は、内部に混練機能と押し出し機構を有するものであればよく、例えば、スクリュを担持するものがあげられるが、これに限定されるものではない。このスクリュは、混練時に発熱を極力小さくする形状が好ましく、また、スクリュ内部に温調用の水を通水可能とすることもできる。温調に関しては、スクリュのみならずバレルも温調することが好ましい。温調の方法は公知の方法によればよい。スクリュの直径、長さ、溝深さ、回転数、温度等は要求される混合物の処理量や物性等により適宜選択すればよい。さらに、スクリュは1軸でも2軸でも3軸でも良く、特に限定されるものではない。

次に、本発明のアクリル系SMC又はBMCの混練押し出し連続賦型製造方法の一例について、図を用いて説明する。

図1に示す装置を用い、アクリル系SMC又はBMCの構成成分のうち、液状成分をタンク1に投入する。ここで用いる液状成分としては、送液管（a）2、送液ポンプ3、送液管（b）4を通過するものであれば、前述した各成分の様々な組み合わせが可能である。例えば、アクリル系単量体（A）と硬化剤や内部離型剤等との組み合わせが挙げられる。各成分が混合された液状成分を用いる場合は、タンク1に投入する前に、予め各成分を計量し、十分に混合しておくことが好ましい。

タンク1、送液管（a）2、送液ポンプ3、送液管（b）4は、接液部が液状成分に化学的に侵されない材質を選定することが好ましい。また、送液ポンプ3は、例えばギアポンプやスネークポンプに代表されるような定量供給性能を有するものであればよく、液状成分の粘度等の物性を考慮して選定することが好ましい。

一方、アクリル系SMC又はBMCの構成成分のうち、粉体状成分を容器5に投入する。ここで用いる粉体状成分としては、定量フィーダ6、配管7を通過するものであれば、前述した各成分の様々な組み合わせが可能である。また、成分の種類数に応じて、別の容器5、定量フィーダ6、配管7の組み合わせをさらに追加しても構わない。各成分が混合された粉体状成分を用いる場合は、容器5に投入する前に、予め各成分を計量し、十分に混合しておくことが好ましい。

粒径や比重が異なる成分が混合された粉体状成分を容器5に投入する場合は、容器5内で分級してしまう可能性があるので、容器5は攪拌翼等の混合が可能な性能を有することが好ましい。また、容器5は粉体状成分によって化学的、物理的に影響されない材質を用いることが好ましい。

定量フィーダ6は、例えばスクリュフィーダのようなものであり、このような粉体移送能力を有するものであればよい。定量フィーダ6の供給量と、送液ポンプ3の供給量の比率（重量比率）はできる限り一定が好ましい。従って、液状成分と粉体状成分とは常に重量を計量しながらホッパ8への投入量を制御されることが好ましい。制御方法は、例えばタンク1及び容器5の重量を計測する方法や、その他公知の方法を用いることができる。

配管7は、粉体状成分をホッパ8へ投入するためのものである。ホッパ8に供給された液状成分及び粉体状成分は、混練押し出し機9に供給される。供給された液状成分及び粉体状成分は混練押し出し機9によって混練されると同時に、その混練物は混練押し出し機9中で増粘して餅状物となる。

押し出しダイ10は、混練押し出し機9中の先端に設置されており、連続的に押し出された餅状物の断面形状を規制する。混練押し出し機9中で増粘した餅状物は、ダイ10より押し出されることにより、所定の形状を有するSMC又はBMCに賦型される。この賦型物は、カッタ11により所定の長さに切断される。カッタ11は、例えばギロチンカッタのようなものであり、また、同等の機能を有するものであればこれに限定されるものではない。

図2は、シート状に賦型されたBMCの一例を模式図的に示したものである。図2中、Pは長さ、Qは厚さ、Rは幅を示す。P、Q、Rはそれぞれ所望の寸法に適宜調製すればよい。このBMC賦型物は、得られた直後に成形金型に搬送し、成形

を行ってもよい。

また、このBMC賦型物はドレープ性を有しているため、図1に示すように、ダイ10より吐出された後は、コンベア12等にて搬送することが好ましい。成形までの搬送に時間を要する場合には、図1に示すように、上下をカバーフィルム13、14にて覆い、BMC賦型物の形状を保持することが好ましい。これらカバーフィルム13、14は、BMC賦型物に含有される単量体などに対し、バリア性のあるものを使用することが好ましい。また、BMC賦型物を搬送する場合には、賦型形状を保持するために、容器等に収納しておくことが好ましい。

次に、本発明のアクリル系人工大理石の製造方法について述べる。

本発明においては、前述のアクリル系SMC又はBMCを成型型内に充填し、これを加熱加圧硬化することによって、アクリル系人工大理石を得ることができる。この加熱加圧硬化の具体的な方法としては、圧縮成形法、射出成形法、押出成形法等があるが、特に限定されるものではない。

この場合、加熱温度としては、特に制限はないが、80～150℃の範囲内が好ましい。加熱温度を80℃以上とすることによって、硬化時間を短縮することができ、生産性が高くなる傾向にあり、150℃以下とすることによって、得られる成形品の外観が良好となる傾向にある。加熱温度の下限值については、100℃以上がより好ましく、110℃以上が特に好ましい。上限値については、140℃以下がより好ましく、130℃以下が特に好ましい。また、この温度範囲内において、上金型と下金型に温度差をつけて加熱してもよい。

加圧圧力としては、特に制限はないが、1～20MPaの範囲内が好ましい。加圧圧力を1MPa以上とすることによって、アクリル系SMC又はBMCの金型への充填性が良好となる傾向にあり、20MPa以下とすることによって、良好な成形外観が得られる傾向にある。加圧圧力の下限值については、2MPa以上がより好ましく、また上限値については、15MPa以下がより好ましい。

なお、成形時間は成形品の厚みによって適宜選択すればよい。

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。例中の部および%は、全て重量基準である。

<重合体粉末の物性>

- ・平均粒子径：レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（LA-910、堀場製作所製）を用いて測定した。
- ・高密度：JIS R 6126-1970に基づいて測定した。
- ・吸油量：JIS K 5101-1991に基づいて測定し、パテ状塊がアマニ油の最後の一滴で急激に柔らかくなる直前を終点とした。
- ・比表面積：表面積計SA-6201（堀場製作所製）を用いて、窒素吸着法で測定した。
- ・重量平均分子量：GPC法によるポリスチレン換算値であり、重量平均分子量の範囲によって、以下の条件（1）～（3）で測定した。

（1）重量平均分子量が10万以下の場合：

装置：東ソー（株）製、高速GPC装置HLC-8120

カラム：東ソー（株）製、TSK gel G2000HXLとTSK gel G4000HXLとを2本直列に連結

オープン温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：0.4重量%

流速：1ml/分

注入量：0.1ml

検出器：RI（示差屈折計）

（2）重量平均分子量が10万を越えて100万未満の場合：

装置：東ソー（株）製、高速GPC装置HLC-8020

カラム：東ソー（株）製、TSK gel GMHXLを3本直列に連結

オープン温度：38℃

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：0.4重量%

流速：1ml/分

注入量：0.1ml

検出器：RI（示差屈折計）

（3）重量平均分子量が100万以上の場合：

装置：東ソー（株）製、高速GPC装置HLC-8020

カラム：東ソー（株）製、TSKgel、GMHHR-H（30）を2本
直列に連結

オープン温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：0.4重量%

流速：1ml/分

注入量：0.1ml

検出器：RI（示差屈折計）

なお、ポリスチレン基準ポリマーとしては、重量平均分子量が2000万のものまでしかないので、重量平均分子量が100万以上のものを測定する場合は、ポリスチレン検量線を重量平均分子量が50億の点まで外挿して換算した。

- ・膨潤度：100mlのメスシリンダーに重合体粉末を投入し、数回軽くたたいて5ml詰めた後、10℃以下に冷却したメチルメタクリレートを全量が100mlとなるように投入し、全体が均一になるように素早く攪拌し、その後、メスシリンダーを25℃の恒温槽で1時間保持し、膨潤後の重合体粉末層の体積を求めて、膨潤前の体積（5ml）との比によって示した。

<成形品の耐熱水性>

成形した板を90℃の熱水中に300時間浸漬し、浸漬前の板と色変化（白色度、色差、黄変度）を比較した。

（1）重合体粉末（P-1）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、純水925部及び重合開始剤として過硫酸カリウム2.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート250部を3時間かけて滴下した後、そのまま2時間保持してソープフリー乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.60μmのエマルションを得た。

得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの界面活性剤を含有しない非架橋重合体粉末（P-1）を得た。

得られた非架橋重合体粉末（P-1）の重量平均分子量は10万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

（2）重合体粉末（P-2）の製造例

予め反応容器に仕込む過硫酸カリウムの量が1部であること以外は、重合体粉末（P-1）の製造例と同様の方法によりソープフリー乳化重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.60\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを重合体粉末（P-1）の製造例と同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ の界面活性剤を含有しない非架橋重合体粉末（P-2）を得た。

得られた非架橋重合体粉末（P-2）の重量平均分子量は20万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

（3）重合体粉末（P-3）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、純水90部及び重合開始剤として過硫酸カリウム0.6部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 80°C に加熱した。これに、メチルメタクリレート20部を30分間かけて滴下し、そのまま30分間保持した後、30分かけて 70°C まで冷却した後、メチルメタクリレート80部を2時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま 70°C で1時間保持した後、再び 80°C に昇温して1時間保持してソープフリー乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.60\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを重合体粉末（P-1）の製造例と同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ の界面活性剤を含有しない非架橋重合体粉末（P-3）を得た。

得られた非架橋重合体粉末（P-3）の重量平均分子量は40万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

（4）重合体粉末（P-4）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、純水92

5部、界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王（株）製、商品名「エマルゲン930」）5部、及び重合開始剤として過硫酸カリウム1.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及び非反応性界面活性剤ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名「ペレックスOT-P」）10部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.10 μ mのエマルションを得た。

得られたエマルションを重合体粉末（P-1）の製造例と同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が20 μ mの非架橋重合体粉末（P-4）を得た。

得られた非架橋重合体粉末（P-4）の重量平均分子量は40万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

（5）重合体粉末（P-5）の製造例

予め反応容器仕込む界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部の代わりに、反応性界面活性剤「RMA-568」（日本乳化剤（株）製）5部を使用し、また、過硫酸カリウムの添加量を0.175部に変更し、滴下する混合物中の界面活性剤として、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム10部の代わりに反応性界面活性剤「Antox-MS-60」（日本乳化剤（株）製）10部を使用すること以外は、重合体粉末（P-4）の製造例と同様にして乳化重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.20 μ mのエマルションを得た。

得られたエマルションを重合体粉末（P-1）の製造例と同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が20 μ mの反応性界面活性剤を構成成分とする非架橋重合体粉末（P-5）を得た。

得られた非架橋重合体粉末（P-5）の重量平均分子量は180万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

（6）重合体粉末（P-6）～（P-9）の製造例

予め反応容器に仕込む過硫酸カリウムの量がそれぞれ0.375部、0.75部、1.5部、3部であること以外は、重合体粉末(P-5)の製造例と同様の方法により反応性界面活性剤を使用して乳化重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径がそれぞれ0.20 μ m、0.20 μ m、0.25 μ m、0.30 μ mの各エマルションを得た。

得られた各エマルションを重合体粉末(P-1)の製造例と同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が20 μ mの反応性界面活性剤を構成成分とする非架橋重合体粉末(P-6)～(P-9)を得た。

得られた非架橋重合体粉末(P-6)～(P-9)の重量平均分子量は、それぞれ90万、60万、40万、20万であった。非架橋重合体粉末(P-6)～(P-9)は、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(7) 重合体粉末(P-10)の製造例

予め反応容器に仕込む過硫酸カリウムの量が1.5部で、滴下する混合物がメチルメタクリレート500部、n-ドデシルメルカプタン2.5部、及び反応性界面活性剤「Antox-MS-60」(日本乳化剤(株)製)10部からなる混合物であること以外は、重合体粉末(P-5)の製造例と同様の方法により乳化重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.30 μ mのエマルションを得た。

得られた各エマルションを重合体粉末(P-1)の製造例と同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が20 μ mの反応性界面活性剤を構成成分とする非架橋重合体粉末(P-10)を得た。

得られた非架橋重合体粉末(P-10)の重量平均分子量は10万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(8) 重合体粉末(P-11)～(P-14)の製造例

予め反応容器に仕込む非反応性界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部の代わりに、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名「ペレックスSS-H」)5部を使用し、滴下する混合物中のジアルキルスルホコハク酸ナトリウムの量を5部に変更し、また、重合

開始剤である過硫酸カリウムの量をそれぞれ1部、0.25部、0.1部、0.05部に変更すること以外は、重合体粉末(P-4)の製造例と同様の方法により乳化重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径がそれぞれ0.08 μ m、0.10 μ m、0.16 μ m、0.18 μ mの各エマルジョンを得た。

得られた各エマルジョンを重合体粉末(P-1)の製造例と同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径がそれぞれ30 μ m、20 μ m、20 μ m、20 μ mの非架橋重合体粉末(P-11)～(P-14)を得た。

得られた非架橋重合体粉末(P-11)～(P-14)の重量平均分子量は、それぞれ60万、140万、330万、380万であった。非架橋重合体粉末(P-11)～(P-14)は、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(9) 重合体粉末(P-15)の製造例

予め反応容器に仕込む非反応性界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部の代わりに、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム5部を使用し、過硫酸カリウムの量を0.25部に変更し、滴下する混合物をメチルメタクリレート497.5部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート2.5部、及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物に変更すること以外は、重合体粉末(P-4)の製造例と同様の方法により乳化重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.18 μ mのエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンを重合体粉末(P-1)の製造例で用いた同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が18 μ mの架橋重合体粉末(P-15)を得た。

得られた架橋重合体粉末(P-15)のメチルメタクリレートに対する膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(10) 重合体粉末(P-16)の製造例

予め反応容器に仕込む非反応性界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部の代わりに、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム5部を使用し、過硫酸カリウムの量を0.5部に変更し、滴下する混合物をメチルメタクリレート480部、エチルアクリレート20部及びジアルキルスルホ

コハク酸ナトリウム5部からなる混合物に変更すること以外は、重合体粉末(P-4)の製造例と同様の方法により乳化重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.20\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末(P-1)の製造例と同じ装置を用いて、入口温度/出口温度= $150^{\circ}\text{C}/60^{\circ}\text{C}$ の条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末(P-16)を得た。

得られた非架橋重合体粉末(P-16)の重量平均分子量は70万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(11) 重合体粉末(P-17)の製造例

予め反応容器に仕込むポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルとして、「エマルゲン930」5部の代わりに「エマルゲン910」5部を使用し、過硫酸カリウムの量を1.75部に変更し、滴下する単量体中の非反応性界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)製、商品名「エマルゲン905」)7.5部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部を使用すること以外は、重合体粉末(P-4)の製造例と同様の方法により乳化重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.60\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末(P-1)の製造例で用いた同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末(P-17)を得た。

得られた非架橋重合体粉末(P-17)の重量平均分子量は30万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(12) 重合体粉末(P-18)の製造例

予め反応容器に仕込むポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルとして、「エマルゲン930」5部の代わりに「エマルゲン910」12.5部を使用し、過硫酸カリウムの量を3部に変更し、滴下する混合物を、メチルメタクリレート450部、スチレン50部、及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物に変更すること以外は、重合体粉末(P-4)の製造例と同様の方法により乳化

重合を行い、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.20\text{ }\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末(P-1)の製造例と同じ装置を用いて、入口温度/出口温度= $150^{\circ}\text{C}/60^{\circ}\text{C}$ の条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末(P-18)を得た。

得られた非架橋重合体粉末(P-18)の重量平均分子量は20万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(13) 重合体粉末(P-19)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、純水750部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム4部、及び過硫酸カリウム2.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 80°C に加熱した。これに、メチルメタクリレート485部、メチルアクリレート15部、及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、2時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.10\text{ }\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションをアンハイドロ社製No.62TF型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度= $150^{\circ}\text{C}/60^{\circ}\text{C}$ で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が $100\text{ }\mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末(P-19)を得た。

得られた非架橋重合体粉末(P-19)の重量平均分子量は10万であり、メチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(14) 重合体粉末(P-20)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム5部、過硫酸カリウム0.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70°C に加熱した。これに、メチルメタクリレート149.85部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.15部、及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物を1.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、続いてメチルメタクリレート350部を

3.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温後、1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.10μmのコア・シェル構造を有するエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末(P-1)の製造例と同じ装置、同じ条件にて噴霧乾燥処理して、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmで、コア相が架橋重合体、シェル相が非架橋重合体であるコア/シェル構造を有する重合体粉末(P-20)を得た。得られたコア/シェル構造を有する重合体粉末の膨潤度は20倍以上であった。物性値を表1に示す。

(15) 重合体粉末(P-21)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、純水800部及びポリビニルアルコール(けん化度88%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部にノルマルドデシルメルカプタン2部及びアゾビスイソブチロニトリル2部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、300rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱した後、室温まで冷却して懸濁重合を終了した。得られたサスペンションを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径が350μmの非架橋重合体粉末(P-21)を得た。得られた非架橋重合体粉末(P-21)の重量平均分子量は4万であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度は1.2であった。物性値を表1に示す。

(16) 重合体粉末(P-22)の製造例

攪拌回転数が500rpmであること以外は、重合体粉末(P-21)の製造例と同様の方法により懸濁重合を行い、平均粒子径が30μmの非架橋重合体粉末(P-22)を得た。物性値を表1に示す。

(17) 重合体粉末(P-23)の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート359.6部、エチルアクリレート40部、及びエチレングリコールジメタクリレート0.4部からなる混合物にアゾビスイソブチロニトリル2部を溶解させた単量体溶液であり、攪拌回転数が500rpmであること以外は、重合体粉末(P-21)の製造例と同様の方法により懸濁重合を行い、平均粒子径が30μmの架橋重合体粉末(P-22)を得た。物

性値を表 1 に示す。

(18) 重合体粉末 (P-24) の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート 400 部にアゾビスイソブチロニトリル 0.5 部を溶解させた単量体溶液であり、攪拌回転数が 500 rpm であること以外は、重合体粉末 (P-21) の製造例と同様の方法により懸濁重合を行い、平均粒子径が 30 μ m で重量平均分子量が 120 万の非架橋重合体粉末 (P-24) を得た。物性値を表 1 に示す。

(19) 重合体粉末 (P-25) の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート 384 部及びメチルアクリレート 16 部からなる混合物にノルマルドデシルメルカプタン 1.2 部及びアゾビスイソブチロニトリル 0.5 部を溶解させた単量体溶液であり、攪拌回転数が 500 rpm であること以外は、重合体粉末 (P-21) の製造例と同様の方法により懸濁重合を行い、平均粒子径が 30 μ m で重量平均分子量が 12 万の非架橋重合体粉末 (P-25) を得た。物性値を表 1 に示す。

(20) 重合体粉末 (P-26) の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート 340 部、エチルアクリレート 12 部、及びメタクリル酸 48 部からなる混合物にノルマルドデシルメルカプタン 0.3 部及びアゾビスイソブチロニトリル 2 部を溶解させた単量体溶液であり、最初に昇温する温度が 75℃であること以外は、重合体粉末 (P-21) の製造例と同様の方法により懸濁重合を行い、平均粒子径が 350 μ m で重量平均分子量が 28 万の非架橋重合体粉末 (P-26) を得た。物性値を表 1 に示す。

(21) 重合体粉末 (P-27) の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート 280 部及びスチレン 120 部からなる混合物にノルマルドデシルメルカプタン 0.6 部及びアゾビスイソブチロニトリル 4 部を溶解させた単量体溶液であり、最初に昇温する温度が 75℃であること以外は、重合体粉末 (P-21) の製造例と同様の方法により懸濁重合を行い、平均粒子径が 350 μ m で重量平均分子量が 20 万の非架橋重合体粉末 (P-27) を得た。物性値を表 1 に示す。

(22) 重合体粉末 (P-28) の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート 360 部及びメチルアクリレート 40 部からなる混合物にノルマルドデシルメルカプタン 1.2 部及びアゾビスイソブチロニトリル 0.8 部を溶解させた単量体溶液であり、最初に昇温する温度が 75℃であること以外は、重合体粉末 (P-21) の製造例と同様の方法により懸濁重合を行い、平均粒子径が 350 μm で重量平均分子量が 10 万の非架橋重合体粉末 (P-28) を得た。物性値を表 1 に示す。

(23) シラップ (A-1) の製造例

非架橋重合体粉末 (P-21) 8 部をメチルメタクリレート 10 部及び 1,3-ブチレングリコールジメタクリレート 9 部からなるモノマー混合物に添加し、50℃に昇温して 2 時間攪拌して、非架橋重合体粉末 (P-21) を完全に溶解させ、シラップ (A-1) を得た。

(24) シラップ (A-2) の製造例

非架橋重合体粉末 (P-21) 11 部をメチルメタクリレート 14 部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート 6 部からなるモノマー混合物に添加し、50℃に昇温して 2 時間攪拌して、非架橋重合体粉末 (P-21) を完全に溶解させ、シラップ (A-2) を得た。

(25) シラップ (A-3) の製造例

非架橋重合体粉末 (P-21) の量を 7 部、メチルメタクリレートの量を 8 部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートの量を 7 部とすること以外は、シラップ (A-1) の製造例と同様の方法でシラップ (A-3) を得た。

(26) シラップ (A-4) の製造例

非架橋重合体粉末 (P-21) の代わりに非架橋重合体粉末 (P-22) を使用し、ネオペンチルグリコールジメタクリレートの量を 5 部とすること以外は、シラップ (A-2) と同様の方法でシラップ (A-4) を得た。

(27) シラップ (A-5) の製造例

非架橋重合体粉末 (P-21) 8 部の代わりに非架橋重合体粉末 (P-22) 10 を使用し、メチルメタクリレートの量を 14 部とし、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートの量を 4 部とすること以外は、シラップ (A-1) と同様の方法でシラップ (A-5) を得た。

(28) 無機充填剤含有樹脂粒子(E)の製造例

シラップ(A-1) 30部に、硬化剤としてt-アミルパーオキシベンゾエート(化薬アクゾ(株)製、商品名「KD-1」) 0.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.15部、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名「ハイジライトH-310」) 60部、白色無機顔料又は黒色無機顔料0.05部、及び、非架橋重合体粉末(P-11) 10部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系BMCを得た。次に、このアクリル系BMCを200mm角の平板成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力10MPaの条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmの白色又は黒色のアクリル系人工大理石を得た。得られたアクリル系人工大理石をクラッシャーで粉碎し、平均粒子径が350 μ mの白色又は黒色の無機充填剤含有樹脂粒子を得た。粉体特性を表2に示す。

表 1

重合体粉末	重合体粉末の組成	界面活性剤	重合体粉末の粉体特性						
			一次粒子の平均粒子径 (μm)	二次凝集粒子の平均粒子径 (μm)	嵩密度 (g/ml)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	膨潤度 (倍)	比表面積 (m^2/g)	重量平均分子量
P-1	MMA=100	—	0.60	20	0.40	100	20倍以上	9	10万
P-2	MMA=100	—	0.60	20	0.40	100	20倍以上	9	20万
P-3	MMA=100	—	0.60	20	0.40	100	20倍以上	9	40万
P-4	MMA=100	ペレックス01-P エマルゲン930	0.10	20	0.38	100	20倍以上	50	40万
P-5	MMA=100	Antox-MS-60 RMA-568	0.20	20	0.40	100	20倍以上	24	180万
P-6	MMA=100	Antox-MS-60 RMA-568	0.20	20	0.40	100	20倍以上	24	90万
P-7	MMA=100	Antox-MS-60 RMA-568	0.20	20	0.40	100	20倍以上	24	60万
P-8	MMA=100	Antox-MS-60 RMA-568	0.25	20	0.40	100	20倍以上	14	40万
P-9	MMA=100	Antox-MS-60 RMA-568	0.30	20	0.40	100	20倍以上	10	20万
P-10	MMA=100	Antox-MS-60 RMA-568	0.30	20	0.40	100	20倍以上	10	10万
P-11	MMA=100	ペレックス01-P ペレックスSS-H	0.08	30	0.40	100	20倍以上	51	60万
P-12	MMA=100	ペレックス01-P ペレックスSS-H	0.10	20	0.38	100	20倍以上	50	140万
P-13	MMA=100	ペレックス01-P ペレックスSS-H	0.16	20	0.38	100	20倍以上	28	330万
P-14	MMA=100	ペレックス01-P ペレックスSS-H	0.18	20	0.38	100	20倍以上	24	380万
P-15	MMA/BDMA =99.5/0.5	ペレックス01-P ペレックスSS-H	0.18	18	0.38	95	20倍以上	24	—
P-16	MMA/EA =96/4	ペレックス01-P ペレックスSS-H	0.20	20	0.38	100	20倍以上	26	70万
P-17	MMA=100	ペレックス01-P エマルゲン905 エマルゲン910	0.60	20	0.38	100	20倍以上	9	30万

表 2

	無機充填剤含有樹脂粒子の粉体特性				
	平均粒子径 (μm)	高密度 (g/ml)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	膨潤度 (倍)	比表面積 (m^2/g)
無機充填剤 含有樹脂粒子	350	0.82	45	1.1	0.5

表 1 (続き)

重合体粉末	重合体粉末の組成	界面活性剤	重合体粉末の粉体特性				
			一次粒子の平均粒子径 (μm)	二次粒子の平均粒子径 (μm)	嵩密度 (g/ml)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	膨潤度 (倍)
P-18	MMA/ST=90/10	ペレックスOT-P エマルゲン910	0.20	30	0.38	100	20倍以上
P-19	MMA/MA=97/3	ペレックスOT-P ペレックスSS-H	0.10	100	0.60	80	20倍以上
P-20	コア相: MMA/BDMA=99.9/0.1 シェル相: MMA=100	ペレックスOT-P ペレックスSS-H	0.10	20	0.38	100	20倍以上
P-21	MMA=100	—	350		0.73	45	1.2
P-22	MMA=100	—	30		0.57	50	1.2
P-23	MMA/EA/ EDMA=89.9/10/0.1	—	30		0.57	50	3.1
P-24	MMA=100	—	30		0.57	50	1.2
P-25	MMA/MA=96/4	—	30		0.57	50	1.2
P-26	MMA/EA/ MAA=85/3/12	—	350		0.73	50	1.2
P-27	MMA/ST=70/30	—	350		0.73	50	1.2
P-28	MMA/MA=90/10	—	350		0.73	50	1.2
							重量平均 分子量
							20万
							10万
							51 140万
							0.07 4万
							0.2 4万
							—
							120万
							12万
							28万
							20万
							10万

MMA: メチルメタクリレート, MA: メチルアクリレート, EA: エチルアクリレート, ST: スチレン, MAA: メタクリル酸,
EDMA: エチレングリコールジメタクリレート, BDMA: 1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート,
Antox-MS-60: 反応性界面活性剤, RMA-568: 反応性界面活性剤, ペレックスOT-P: 非反応性界面活性剤,
ペレックスSS-H: 非反応性界面活性剤, エマルゲン905, 910, 930: 非反応性界面活性剤

[実施例 1]

アクリル系単量体混合物 (A) としてメチルメタクリレート 7 部、イソボルニルメタクリレート 3 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 10 部、硬化剤として *t*-アミルパーオキシベンゾエート (化薬アクゾ (株) 製、商品名「KD-1」) 0.5 部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.15 部、無機充填剤 (B) として水酸化アルミニウム (昭和電工 (株) 製、商品名「ハイジライト H-310」) 65 部、着色剤として緑色無機顔料 0.36 部、青色無機顔料 0.06 部、黒色無機顔料 0.07 部、及び増粘剤として重合体粉末 (P-1) 15 部をニーダーに投入して、10 分間混練してアクリル系 BMC を得た。得られたアクリル系 BMC は、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系 BMC を 200 mm 角の平板成形用金型に 700 g 充填し、金型温度 130℃、圧力 10 MPa の条件で 10 分間加熱加圧硬化させ、厚さ 10 mm の濃緑色のアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態であり、外観が極めて良好であった。

また、成形品の熱水浸漬後の色変化はかなり小さく、耐熱水性が良好であった。

[実施例 2]

増粘剤として重合体粉末 (P-2) を用い、アクリル系単量体混合物の添加量、水酸化アルミニウムの添加量、及び硬化剤の添加量を表 3 に示すように変更すること以外は、実施例 1 と同様の方法でアクリル系 BMC を得た。得られたアクリル系 BMC は、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系 BMC を用いて実施例 1 と同様の方法で濃緑色のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表 3 に示す。

[実施例 3]

アクリル系単量体混合物 (A) としてシラップ (A1) を 27 部用い、増粘剤として重合体粉末 (P-3) を 10 部用い、水酸化アルミニウムの添加量を 63 部にすること以外は、実施例 1 と同様の方法でアクリル系 BMC を得た。得られたアクリル系 BMC は、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り

扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系BMCを用いて実施例1と同様の方法で濃緑色のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表3に示す。

[実施例4]

アクリル系単量体混合物(A)としてメチルメタクリレート7部、イソボルニルメタクリレート4部、及びネオペンチルグリコールジメタクリレート13部、硬化剤としてt-アミルパーオキシベンゾエート0.65部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.15部、無機充填剤(B)として水酸化アルミニウム46部、無機充填剤含有樹脂粒子(E)20部(白色の無機充填剤含有樹脂粒子10部及び黒色の無機充填剤含有樹脂粒子10部)、及び増粘剤として重合体粉末(P-1)10部をニーダーに投入して、10分間混練してアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmの黒御影石調のアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態であり、また石目模様も鮮明でムラがなく、外観が極めて良好であった。

また、成形品の熱水浸漬後の色変化はかなり小さく、耐熱水性が良好であった。

[実施例5～6]

アクリル系単量体混合物(A)としてシラップ(A1)を27部用い、その他の組成を表3に示すように変更する以外は、実施例4と同様の方法でアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、黒御影石調のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表3に示す。

[実施例7]

増粘剤として重合体粉末(P-4)を用いる以外は、実施例3と同様の方法でアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性は良好であった。

次に、このアクリル系BMCを用いて実施例1と同様の方法で濃緑色のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表3に示す。

〔実施例8〕

増粘剤として重合体粉末(P-4)を用いる以外は、実施例6と同様の方法でアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性は良好であった。

次に、このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、黒御影石調のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表3に示す。

〔比較例1〕

増粘剤として重合体粉末(P-21)を用いる以外は、実施例4と同様の方法でアクリル系BMCを得た。

得られたアクリル系BMCは、混練直後には増粘しておらず、半分液状の状態であり、べたついて取り扱い性が極めて悪かった。このアクリル系BMCをべとつきの状態にするためには、さらに60℃で24時間以上熟成させる必要があった。

このようにして熟成して得られたアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、黒御影石調のアクリル系人工大理石を得たが、成形品の表面にはピンホールがあり、石目模様にはムラがあり、また、石目模様がぼやけており、外観が極めて悪かった。評価結果を表3に示す。

〔実施例9～12〕

アクリル系BMCの組成を表4に示すように変更する以外は、実施例1と同様の方法でアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、濃緑色のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表4に示す。

〔実施例13～16〕

アクリル系BMCの組成を表4に示すように変更する以外は、実施例4と同様の方法でアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、黒御影石調の

アクリル系人工大理石を得た。評価結果を表4に示す。

〔実施例17〕

アクリル系BMCの組成を表4に示すように変更する以外は、実施例4と同様の方法でアクリル系BMCを得た（混練温度25℃）。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。また、23℃の雰囲気下で3ヶ月放置しても硬化せず、保存安定性が極めて良好であった。

次に、このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、黒御影石調のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表4に示す。

〔実施例18〕

アクリル系単量体混合物（A）としてメチルメタクリレート15部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート13部、硬化剤として1,1-ビス（4-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂（株）製、商品名「パーヘキサ3M」）0.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.15部、無機充填剤（B）として水酸化アルミニウム61部、増粘剤として重合体粉末（P-11）8部及び重合体粉末（P-13）3部をニーダーに投入して、10分間混練してアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも適度な粘度に増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系BMCを6インチの1軸押し出し機（L/D=13.2）で200kg/hの速度で押し出し、幅150mm、厚み10mmでシート状に押し出した。押し出したBMCの温度は50℃以下であり、問題なく押し出せた。

このシート状に賦型したアクリル系BMCを室温で1時間熟成させて増粘を完了させた。熟成後のアクリル系BMCの形状は、熟成前のシート形状をそのまま保っていた。

このシート状のアクリル系BMCを23℃の雰囲気下で放置したところ、3ヶ月以上経っても硬化せず、保存安定性が極めて良好であった。

このシート状のアクリル系BMCを切断し、200mm角の平板成形用金型に700g充填し、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全く

ない鏡面状態であり、外観が極めて良好であった。評価結果を表5に示す。

〔実施例19〕

アクリル系単量体混合物(A)としてメチルメタクリレート7部及び1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート13部、硬化剤として1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール0.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.15部、無機充填剤(B)として水酸化アルミニウム51部、無機充填剤含有樹脂粒子(E)20部(白色の無機充填剤含有樹脂粒子10部及び黒色の無機充填剤含有樹脂粒子10部)、増粘剤として重合体粉末(P-11)6部及び重合体粉末(P-13)3部をニーダーに投入して、10分間混練してアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも適度な粘度に増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系BMCを実施例18と同様の方法でシート状に押し出した。押し出したBMCの温度は50℃以下であり、問題なく押し出せた。

このシート状に賦型したアクリル系BMCを室温で1時間熟成させて増粘を完了させた。1時間熟成後のアクリル系BMCの形状は、熟成前のシート形状をそのまま保っていた。

このシート状のアクリル系BMCを23℃の雰囲気下で放置したところ、3ヶ月以上経っても硬化せず、保存安定性が極めて良好であった。

このシート状のアクリル系BMCを切断し、200mm角の平板成形用金型に700g充填し、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmの御影石調のアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態であり、また石目模様も鮮明でムラがなく、外観が極めて良好であった。評価結果を表5に示す。

〔実施例20～22〕

アクリル系単量体混合物(A)としてシラップ(A2)を用い、増粘剤を表5に示す条件に変更したこと以外は、実施例18と同様の方法で、アクリル系BMCを得て、シート状に押し出し、熟成させた後、加熱加圧硬化させてアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表5に示す。

〔実施例23〕

アクリル系単量体混合物（A）としてシラップ（A3）を用い、増粘剤を表5に示す条件に変更したこと以外は、実施例19と同様の方法で、アクリル系BMCを得て、シート状に押し出し、熟成させた後、加熱加圧硬化させて御影石調のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表5に示す。

〔実施例24〕

表5に示すように、増粘剤として、重合体粉末（P-11）を単独で用いること以外は、実施例18と同様の方法でアクリル系BMCを得た（混練温度25℃）。得られたアクリル系BMCは、混練直後には増粘してBMC餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性は良好であった。

次に、このアクリル系BMCを実施例18と同様の方法でシート状に押し出したが、BMCの粘度が高すぎて、シェアー熱が蓄積し、BMCの温度が80℃まで上昇した。

このシート状のアクリル系BMCを23℃の雰囲気下で放置したところ、2ヶ月間は硬化せず、保存安定性が非常に良かった。

このシート状に賦型したアクリル系BMCを室温で1時間熟成させて増粘を完了させた後、切断して、200mm角の平板成形用金型に700g充填し、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表5に示す。

〔実施例25〕

表5に示すように、増粘剤として、重合体粉末（P-13）を単独で用いる以外は、実施例18と同様の方法で混練し、アクリル系BMCを得た（混練温度25℃）。得られたアクリル系BMCは、混練直後はべたつきのある半餅状物のBMCであった。

次に、このアクリル系BMCを実施例18と同様の方法でシート状に押し出した。押し出したBMCの温度は50℃以下であったが、押し出し物は柔らかく、べたつきのあるものだった。このシート状に押し出したBMCをべたつきのない状態まで増粘させるには、室温で16時間の熟成を要した。この熟成後のシート状BMCは、寸法が若干変化していたものの、シート形状を保っていた。

この熟成したシート状アクリル系BMCを切断し、200mm角の平板成形用金

型に700g充填し、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表5に示す。

〔実施例26〕

アクリル系BMCの組成を表6に示す組成とすること以外は、実施例18と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し、シート状に賦型した後、成形してアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表6に示す。

〔実施例27〕

アクリル系BMCの組成を表6に示す組成とすること以外は、実施例19と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し、シート状に賦型した後、成形して御影石調のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表6に示す。

〔実施例28～29〕

アクリル系BMCの組成を表6に示す組成とすること以外は、実施例18と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し、シート状に賦型した後、成形してアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表6に示す。

〔実施例30〕

アクリル系BMCの組成を表6に示す組成とすること以外は、実施例19と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し、シート状に賦型した後、成形して御影石調のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表6に示す。

〔実施例31〕

増粘剤として重合体粉末(P-15)を単独で用い、その他の組成を表6に示す組成に変更すること以外は、実施例18と同様の方法でアクリル系BMCを得た(混練温度25℃)。得られたアクリル系BMCは、混練直後はべたつきのある半餅状物のBMCであった。

次に、このアクリル系BMCを実施例18と同様の方法でシート状に押し出した。押し出したBMCの温度は50℃以下であったが、押し出し物は柔らかく、べたつきのあるものだった。このシート状に押し出したBMCをべたつきのない状態まで増粘させるには、室温で16時間の熟成を要した。この熟成後のシート状BMCは、寸法が若干変化していたものの、シート形状を保っていた。

この熟成したシート状アクリル系BMCを切断し、200mm角の平板成形用金

型に700g充填し、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表6に示す。

〔実施例32〕

アクリル系BMCの組成を表7に示す組成とすること以外は、実施例18と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し、シート状に賦型した後、成形してアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表7に示す。

〔実施例33〕

アクリル系BMCの組成を表7に示す組成とすること以外は、実施例19と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し、シート状に賦型した後、成形して御影石調のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表7に示す。

〔実施例34～36〕

アクリル系BMCの組成を表7に示す組成とすること以外は、実施例18と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し、シート状に賦型した後、成形してアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表7に示す。

〔実施例37〕

アクリル系BMCの組成を表7に示す組成とすること以外は、実施例19と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し、シート状に賦型した後、成形して御影石調のアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表7に示す。

〔実施例38〕

アクリル系BMCの組成を表7に示す組成とすること以外は、実施例18と同様の方法で、アクリル系BMCを混練し（混練温度25℃）、シート状に賦型した後、成形してアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表7に示す。

〔比較例2～5〕

アクリル系BMCの組成を表7に示す組成とすること以外は、実施例18と同様の方法で、アクリル系BMCを混練した。得られたアクリル系BMCは、混練直後は増粘が不十分で、半液状物のBMCであった。

次に、このアクリル系BMCを実施例18と同様の方法でシート状に押し出した。押し出したBMCの温度は30℃以下であったが、押し出し物はべとつきがあり、また、柔らかすぎてシートの形状を保たなかった。この押し出したBMCをべたつ

きのない状態まで増粘させるには、室温で24時間以上の熟成を要した。

この熟成したアクリル系BMCを200mm角の平板成形用金型に700g充填し、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表7に示す。

[実施例39]

アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物(A)としてメチルメタクリレート8部、イソボルニルメタクリレート10部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、硬化剤として1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.8部、重合禁止剤として2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(住友化学(株)製、商品名「スミライザーBHT」)0.01部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.15部、無機充填剤(B)として水酸化アルミニウム61部、及び増粘剤として重合体粉末(P-12)11部をニーダーに投入して、ニーダーのジャケットに25℃の冷却水を通水しながら10分間混練してアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

このアクリル系BMCを23℃の雰囲気下で放置したところ、3ヶ月以上経っても硬化せず、保存安定性が極めて良好であった。

このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表8に示す。

[実施例40～42]

表8に示す条件に変更したこと以外は、実施例39と同様の方法でアクリル系BMCを得て、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表8に示す。

[比較例6]

表8に示す条件に変更したこと以外は、実施例39と同様の方法でアクリル系BMCを得た。なお、硬化剤の欄の「パーブチルO」は、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製、商品名「パーブチルO」)を示す。

このアクリル系BMCは、混練直後には増粘しておらず、半分液状の状態であり、べたついて取り扱い性が極めて悪かった。このアクリル系BMCを増粘させて餅状

物を得るには、さらに60℃で24時間以上熟成させる必要があった。

熟成後のアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法（ただし、金型温度110℃）で、200mm角、厚さ10mmの人工大理石を得たが、成形品の表面にはピンホールがあり、外観が悪かった。評価結果を表8に示す。

〔比較例7〕

表8に示す条件に変更したこと以外は、実施例39と同様の方法でアクリル系BMCを得た。なお、硬化剤の欄の「パーブチルD」は、ジ-tert-ブチルパーオキシド（日本油脂（株）製、商品名「パーブチルD」）を示す。

このアクリル系BMCは、混練直後には増粘しておらず、半分液状の状態であり、べたついて取り扱い性が極めて悪かった。このアクリル系BMCを増粘させて餅状物を得るには、さらに60℃で24時間以上熟成させる必要があった。

熟成後のアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法（ただし、金型温度140℃、成形時間20分）で、200mm角、厚さ10mmの人工大理石を得たが、成形品の表面にはピンホールがあり、外観が悪かった。評価結果を表8に示す。

〔比較例8〕

表8に示す条件に変更したこと以外は、実施例39と同様の方法でアクリル系BMCを得た。なお、硬化剤の欄の「パークミルD」は、ジクミルパーオキシド（日本油脂（株）製、商品名「パークミルD」）を示す。

このアクリル系BMCは、混練直後には増粘しておらず、半分液状の状態であり、べたついて取り扱い性が極めて悪かった。このアクリル系BMCを増粘させて餅状物を得るには、さらに60℃で24時間以上熟成させる必要があった。

熟成後のアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法（ただし、金型温度120℃、成形時間30分）で、200mm角、厚さ10mmの人工大理石を得たが、成形品の表面にはピンホールがあり、外観が悪かった。評価結果を表8に示す。

〔実施例43〕

アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物（A）としてメチルメタクリレート13部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート15部、硬化剤として1,1-ビス（tert-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.8部、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.01部、内部

離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.15 部、無機充填剤 (B) として水酸化アルミニウム 5.2 部、無機充填剤含有樹脂粒子 (E) 5 部 (白色の無機充填剤含有樹脂粒子 2.5 部及び黒色の無機充填剤含有樹脂粒子 2.5 部)、及び増粘剤として重合体粉末 (P-11) 1.5 部をニーダーに投入して、ニーダーのジャケットに 25℃の冷却水を通水しながら 10 分間混練してアクリル系 BMC を得た。得られたアクリル系 BMC は、混練直後でも増粘して餅状物となっており、べたつきがなく取り扱い性が良好であった。

次に、このアクリル系 BMC を用いて、実施例 1 と同様の方法で、200 mm 角、厚さ 10 mm の御影石調アクリル系人工大理石を得た。評価結果を表 8 に示す。

[実施例 44～47]

表 8 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 43 と同様の方法でアクリル系 BMC を得て、実施例 1 と同様の方法で、200 mm 角、厚さ 10 mm の御影石調アクリル系人工大理石を得た。評価結果を表 8 に示す。

[比較例 9]

表 8 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 43 と同様の方法でアクリル系 BMC を得た。このアクリル系 BMC は、混練直後には増粘しておらず、半分液状の状態であり、べたついて取り扱い性が極めて悪かった。これらのアクリル系 BMC を増粘させて餅状物を得るには、さらに 60℃で 24 時間以上熟成させる必要があった。

この熟成したアクリル系 BMC を用いて、実施例 1 と同様の方法 (ただし、金型温度 140℃、成形時間 20 分) で、200 mm 角、厚さ 10 mm の御影石調人工大理石を得たが、成形品の表面にはピンホールがあり、石目模様にはムラがあり、また、石目模様がぼやけており、外観が悪かった。評価結果を表 8 に示す。

[比較例 10]

混練温度を 60℃、混練時間を 30 分にすること以外は、比較例 7 と同じ組成で混練して、アクリル系 BMC を得た。このアクリル系 BMC を 23℃の雰囲気下で放置したところ、2 週間で硬化し、保存安定性が悪かった。

混練後のアクリル系 BMC を用いて、実施例 1 と同様の方法 (ただし、金型温度 140℃、成形時間 20 分) で、200 mm 角、厚さ 10 mm の人工大理石を得た。

評価結果を表 8 に示す。

〔比較例 1 1〕

混練温度を 60℃、混練時間を 30 分にする以外は、比較例 9 と同じ組成で混練して、アクリル系 BMC を得た。このアクリル系 BMC を 23℃の雰囲気下で放置したところ、2 週間で硬化し、保存安定性が悪かった。

混練後のアクリル系 BMC を用いて、実施例 1 と同様の方法（ただし、金型温度 140℃、成形時間 20 分）で、200 mm 角、厚さ 10 mm の人工大理石を得た。得られた人工大理石は、石目の模様材である無機充填剤含有樹脂粒子が溶解しており、御影石調の外観が得られず、外観が悪かった。その他の評価結果を表 8 に示す。

〔実施例 4 8〕

アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物（A）として、メチルメタクリレート 12 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 10 部を SUS 製容器内に投入し、これに硬化剤として 1,1-ビス（4-tert-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 0.8 部、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.01 部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.15 部を添加した後に、エアーモーターで駆動された攪拌翼にて 2 分間混合した。これを川崎重工業製ギアポンプにて、229.6 g/分の速度で、混練押し出し機（栗本鐵工所製 KRC ニーダー、スクリュ直径 = 50 mm、L/D = 13.7）に付属するホッパに連続的に送液した。

一方、無機充填剤（B）として水酸化アルミニウムをクマエンジニアリング製スクリュフィーダ 1 に付属する SUS 製容器内に投入し、630 g/分の速度で、混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

さらに、重合体粉末（C）として（P-16）をクマエンジニアリング製スクリュフィーダ 2 に付属する SUS 容器内に投入し、150 g/分の速度で、押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

混練押し出し機のパレルを 25℃に温調し、上記の方法で、アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物（A）、無機充填剤（B）及び重合体粉末（C）を定量的に連続投入して、混練押し出し機内にて混練と同時に増粘させて押し出し、混練押し出し機先端ダイより、幅 85 mm、厚み 25 mm のシート状のアクリル系 BM

C賦型物を60 kg/hの速度で連続的に得た。混練押し出し機中に材料が滞在する時間は約4分であった。押し出したBMCの温度は、60℃以下であり、問題無くシート状に押し出せた。得られたシート状アクリル系BMC賦型物は、押し出し機先端ダイより出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好なBMCであった。

次に、各アクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、200 mm角、厚さ10 mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表9に示す。

〔実施例49〕

アクリル系BMCの組成を表9に示す組成に変更し、アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物(A)を575 g/分の速度で、無機充填剤(B)を1525 g/分の速度で、重合体粉末(C)を400 g/分の速度で供給し、混練押し出し機のパレル温度を40℃に変更し、混練押し出し機中に材料が滞在する時間を1分に変更すること以外は、実施例48と同様の方法で混練押し出しを連続的に行った。

混練押し出し機先端ダイより、150 kg/hの速度で、幅85 mm、厚み25 mmのシート状アクリル系BMCが連続的に得られた。押し出したBMCの温度は、60℃以下であり、問題無くシート状に押し出せた。得られたシート状アクリル系BMC賦型物は、押し出し機先端ダイより出た直後でも、べたつきの無い取り扱い性の良好なBMCであった。

次に、このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、厚さ10 mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表9に示す。

〔比較例12〕

混練押し出し機に連続的に投入する各成分が、メチルメタクリレート16部、トリメチロールプロパントリメタクリレート6部、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.2部、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール0.01部、ステアリン酸亜鉛0.15部からなる溶液を223.6 g/分の速度で、水酸化アルミニウムを650 g/分の速度で、重合体粉末(P-26)を130 g/分の速度で供給すること以外は、実施例48と同様な方法で、混練押し出しを連続的に行った。

混練押し出し機先端ダイより押し出したアクリル系BMCは増粘しておらず、半分液状の状態であり、べたついて取り扱い性が悪く、シート形状にはならなかった。

また、このアクリル系BMCを増粘させて餅状物を得るには、さらに60℃で24時間以上熟成させる必要があった。

熟成後のアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法（ただし、金型温度110℃）で、200mm角、厚さ10mmの人工大理石を得たが、成形品の表面にはピンホールがあり、外観が悪かった。評価結果を表9に示す。

〔比較例13〕

混練押し出し機に連続的に投入する各成分が、スチレン7.5部、トリメチロールプロパントリメタクリレート7.5部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.2部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.01部、ステアリン酸亜鉛0.15部からなる溶液を153.6g/分の速度で、水酸化アルミニウムを620g/分の速度で、重合体粉末（P-27）を230g/分の速度で供給すること以外は、実施例48と同様な方法で、混練押し出しを連続的に行った。

混練押し出し機先端ダイより押し出したアクリル系BMCは増粘しておらず、半分液状の状態であり、べたついて取り扱い性が悪く、シート形状にはならなかった。また、このアクリル系BMCを増粘させて餅状物を得るには、さらに60℃で24時間以上熟成させる必要があった。

熟成後のアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmの人工大理石を得たが、成形品の表面にはピンホールがあり、外観が悪かった。評価結果を表9に示す。

〔比較例14〕

混練押し出し機に連続的に投入する各成分が、エチレングリコールジメタクリレート10部、トリメチロールプロパントリメタクリレート10部、ジクミルパーオキサイド0.2部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.01部、ステアリン酸亜鉛0.15部からなる溶液を203.6g/分の速度で、水酸化アルミニウムを600g/分の速度で、重合体粉末（P-28）を200g/分の速度で供給すること以外は、実施例48と同様な方法で、混練押し出しを連続的に行った。

混練押し出し機先端ダイより押し出したアクリル系BMCは増粘しておらず、半分液状の状態であり、べたついて取り扱い性が悪く、シート形状にはならなかった。

また、このアクリル系BMCを増粘させて餅状物を得るには、さらに60℃で24時間以上熟成させる必要があった。

熟成後のアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、200mm角、厚さ10mmの人工大理石を得たが、成形品の表面にはピンホールがあり、外観が悪かった。評価結果を表9に示す。

〔比較例15〕

アクリル系BMCの組成を表9に示す組成に変更し、アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物(A)を120g/分の速度で、無機充填剤(B)を600g/分の速度で、重合体粉末(C)を280g/分の速度で供給し、混練押し出し機のパレル温度を95℃に変更し、混練押し出し機中に材料が滞在する時間を2分に変更すること以外は、実施例48と同様の方法で混練押し出しを連続的に行った。

しかし、混練押し出し機先端ダイより、アクリル系BMCを押し出そうとしたが、混練押し出し機中でBMCが硬化してしまい、押し出せなかった。

〔実施例50〕

アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物(A)として、メチルメタクリレート13部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート15部をSUS製容器内に投入し、これに硬化剤として1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.8部、重合禁止剤として2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール0.01部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.15部を添加した後に、エアーモーターで駆動された攪拌翼にて2分間混合した。これを川崎重工業製ギアポンプにて、289.6g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に送液した。

一方、無機充填剤(B)として水酸化アルミニウムをクマエンジニアリング製スクリュフィーダ1に付属するSUS製容器内に投入し、520g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

また、白色の無機充填剤含有樹脂粒子25部及び黒色の無機充填剤含有樹脂粒子25部からなる無機充填剤含有樹脂粒子(E)をクマエンジニアリング製スクリュフィーダ2に付属するSUS製容器内に投入し、50g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

さらに、重合体粉末 (C) として (P-11) をクマエンジニアリング製スクリュフィーダ 2 に付属する SUS 容器内に投入し、150 g/分の速度で押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

混練押し出し機のパレルを 25℃ に温調し、上記の方法で、アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A)、無機充填剤 (B)、重合体粉末 (C)、及び無機充填剤含有樹脂粒子 (E) を定量的に連続投入して、混練押し出し機内にて混練と同時に増粘させて押し出し、混練押し出し機先端ダイよりシート状のアクリル系 BMC 賦型物を 60 kg/h の速度で連続的に得た。混練押し出し機中に材料が滞在する時間は約 4 分であった。押し出した BMC の温度は、60℃ 以下であり、問題無くシート状に押し出せた。得られたシート状アクリル系 BMC 賦型物は、押し出し機先端ダイより出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な BMC であった。

次にこのアクリル系 BMC を用いて、実施例 1 と同様の方法で、厚さ 10 mm の御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全くない鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にもラが全くなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な御影石調人工大理石であった。評価結果を表 9 に示す。

[実施例 51]

アクリル系 BMC の組成を表 9 に示す組成に変更し、アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A) を 659 g/分の速度で、無機充填剤 (B) を 1749 g/分の速度で、重合体粉末 (C) を 264 g/分の速度で、無機充填剤含有樹脂粒子 (E) を 660 g/分の速度で供給し、混練押し出し機のパレル温度を 45℃ に変更し、混練押し出し機中に材料が滞在する時間を 30 秒に変更すること以外は、実施例 50 と同様の方法で混練押し出しを連続的に行った。

混練押し出し機先端ダイより、200 kg/h の速度で、幅 85 mm、厚み 25 mm のシート状アクリル系 BMC 賦型物が連続的に得られた。押し出した BMC の温度は、60℃ 以下であり、問題無くシート状に押し出せた。得られたシート状アクリル系 BMC 賦型物は、押し出し機先端ダイより出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な BMC であった。

次にこのアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全くない鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にもラが全くなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な御影石調人工大理石であった。評価結果を表9に示す。

[実施例52]

アクリル系BMCの組成を表9に示す組成に変更し、アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物(A)を625g/分の速度で、無機充填剤(B)を1275g/分の速度で、重合体粉末(C)を350g/分の速度で供給し、無機充填剤含有樹脂粒子(E)を250g/分の速度で供給し、混練押し出し機のパレル温度を40℃に変更し、混練押し出し機中に材料が滞在する時間を1分に変更すること以外は、実施例50と同様の方法で混練押し出しを連続的に行った。

混練押し出し機先端ダイより、150kg/hの速度で、幅85mm、厚み25mmのシート状アクリル系BMCが連続的に得られた。押し出したBMCの温度は、60℃以下であり、問題無くシート状に押し出せた。得られたシート状アクリル系BMC賦型物は、押し出し機先端ダイより出た直後でも、べたつきの無い取り扱い性の良好なBMCであった。

次に、このアクリル系BMCを用いて、実施例1と同様の方法で、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。評価結果を表9に示す。

表 3

	アクリル系単量体 又は アクリル系単量体 混合物 (A)	無機 充填剤 (B)	重合体粉末 (C)		重合体粉末 (D)	無機 充填剤 含有樹 脂粒子 (E)	硬化剤		着色剤	内部 離型剤	BMC の 増粘性	成形品の物性			
			種類	量			種類	量				光沢	表面 平滑性	石目 模様の 鮮明性	石目 の 模様 ムラ
実施例	1 MMA 7 IBXMA 3 NPGDMA 10	65	P-1	15	—	—	KD-1	0.5	緑 0.36 青 0.06 黒 0.07	0.15	◎	◎	—	—	O+
	2 MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	61	P-2	15	—	—	KD-1	0.65	緑 0.36 青 0.06 黒 0.07	0.15	◎	◎	—	—	O+
	3 シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-2=10/9/8)	63	P-3	10	—	—	KD-1	0.5	緑 0.36 青 0.06 黒 0.07	0.15	◎	◎	—	—	◎
	4 MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	46	P-1	10	—	20	KD-1	0.65	—	0.15	◎	◎	◎	◎	O+
	5 シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-2=10/9/8)	60	P-2	8	—	5	KD-1	0.5	—	0.15	◎	◎	◎	◎	O+
	6 シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-2=10/9/8)	46	P-3	7	—	20	KD-1	0.5	—	0.15	◎	◎	◎	◎	◎
	7 シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-2=10/9/8)	63	P-4	10	—	—	KD-1	0.5	緑 0.36 青 0.06 黒 0.07	0.15	◎	◎	—	—	O
	8 シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-2=10/9/8)	46	P-4	7	—	20	KD-1	0.5	—	0.15	◎	◎	◎	◎	O
比較例	1 MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	46	—	—	P-21	10	KD-1	0.65	—	0.15	×	×	×	×	O+

MMA: メチルメタクリレート、IBXMA: イソボルニルメタクリレート、NPGDMA: ネオペンチルグリコールジメタクリレート、
BDMA: 1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレート

表 4

	アクリル系単量体 又は アクリル系単量体 混合物 (A)	無機 充填剤 (B)	重合体粉末 (C)		重合体粉末 (D)		無機 充填剤 含有樹 脂粒子 (E)	硬化剤		着色剤	内部 離型剤	BMC の 増粘性	成形品の物性			
			種類	量	種類	量		種類	量				光沢	表面 平滑性	石目 機械的 耐摩性	石目 機械的 耐摩性 ムラ
実施例	9	シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-21=10/9/8)	61	P-5	12	-	-	KD-1	0.5	緑 0.36 青 0.06 黒 0.07	0.15	◎	◎	-	-	◎
	10	シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-21=10/9/8)	61	P-7	12	-	-	KD-1	0.5	緑 0.36 青 0.06 黒 0.07	0.15	◎	◎	-	-	◎
	11	シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-21=10/9/8)	63	P-8	10	-	-	KD-1	0.5	緑 0.36 青 0.06 黒 0.07	0.15	◎	◎	-	-	◎
	12	MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	61	P-9	15	-	-	KD-1	0.65	緑 0.36 青 0.06 黒 0.07	0.15	◎	◎	-	-	O+
	13	MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	46	P-6	10	-	20	KD-1	0.65	-	0.15	◎	◎	◎	◎	◎
	14	MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	46	P-7	10	-	20	KD-1	0.65	-	0.15	◎	◎	◎	◎	◎
	15	シラップA1 27 (MMA/BDMA/ P-21=10/9/8)	46	P-8	7	-	20	KD-1	0.5	-	0.15	◎	◎	◎	◎	◎
16	MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	46	P-10	10	-	20	KD-1	0.65	-	0.15	◎	◎	◎	◎	O+	
17	MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	46	P-11	10	-	20	KD-1	0.65	-	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	O

MMA : メチルメタクリレート、IBXMA : イソボルニルメタクリレート、NPGDMA : ネオペンチルグリコールメタクリレート、
BDMA : 1, 3-ブチレンジングリコールメタクリレート

表 5

	アクリル系単量体 又は アクリル系単量体 混合物 (A)	無機 充填剤 (B)	重合体粉末 (C)			無機 充填剤 含有樹 脂粒子 (E)	硬化剤		内部 割型剤	BMCの物性				成形品の物性				
			種類	量	種類		量	種類		量	増 粘 性	押出 成型 性	経過後 の形状 安定性	貯蔵 安定性	光 沢	表面 平滑 性	石目 模様の 鮮明性	石目 の模 様ムラ
実施例	18 MMA 15 NPGDMA 13	61	P-11	8	P-13	3	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-	-
	19 MMA 7 BDMA 13	51	P-11	6	P-13	3	20	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	20 シラップA2 31 (MMA/NPGDMA/ P-21=14/6/11)	61	P-12	6	P-14	2	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-	-
	21 シラップA2 31 (MMA/NPGDMA/ P-21=14/6/11)	61	P-11	4	P-13	4	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-	-
	22 シラップA2 31 (MMA/NPGDMA/ P-21=14/6/11)	61	P-12	2	P-13	6	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-	-
	23 シラップA3 22 (MMA/BDMA/P- 21=8/7/7)	53	P-11	3	P-13	2	20	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	24 MMA 15 NPGDMA 13	61	P-11	11	-	-	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	○	◎	○+	◎	◎	-	-
	25 MMA 15 NPGDMA 13	61	-	-	P-13	11	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	○	◎	○	◎	◎	◎	-	-

MMA : メチルメタクリレート、 NPGDMA : ネオペンチルグリコールジメタクリレート、 BDMA : 1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレート

表 6

	アクリル系単量体 又は アクリル系単量体 混合物 (A)	無機 充填剤 (B)	重合体粉末 (C)				無機 充填剤 含有樹 脂粒子 (E)	硬化剤		内部 構造剤	BMCの物性				成形品の物性			
			種類	量	種類	量		種類	量		増 粘 性	押出 賦型 性	賦型後 の形状 安定性	貯蔵 安定性	光 沢	表面 平滑 性	石目 の 模様の 鮮明性	石目 の 模様の ムラ
26	MMA 15 NPGDMA 13	61	P-11	8	P-15	3	—	パー サ3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	
27	MMA 7 BDMA 13	51	P-11	6	P-15	3	20	パー サ3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
28	シラップA2 31 (MMA/NPGDMA/ P-21=14/6/11)	61	P-11	4	P-15	4	—	パー サ3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	
29	シラップA2 31 (MMA/NPGDMA/ P-21=14/6/11)	61	P-12	2	P-15	6	—	パー サ3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	
30	シラップA2 22 (MMA/NPGDMA/ P-21=14/6/11)	53	P-11	3	P-15	2	20	パー サ3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
31	MMA 15 NPGDMA 13	61	—	—	P-15	11	—	パー サ3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	

実施例

実施例

MMA:メチルメタクリレート、NPGDMA:ネオペンチルグリコールジメタクリレート、BDMA:1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート

表7

	アクリル系単量体 又は アクリル系単量体 混合物 (A)	無機 充填剤 (B)	重合体粉末 (C)		重合体粉末 (D)		無機 充填剤 含有樹 脂粒子 (E)	硬化剤		内部 離型剤	BMCの物性				成形品の物性			
			種類	量	種類	量		種類	量		種類	量	増 粘 性	押出 賦型 性	賦型後 の形状 安定性	貯蔵 安定 性	光 沢	表面 平滑 性
実施例	32 MMA 15 NPGDMA 8	61	P-11	8	P-22	8	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—
	33 MMA 7 BDMA 8	51	P-12	6	P-22	8	20	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	34 シラップA4 30 (MMA/NPGDMA/ P-22=14/5/11)	61	P-11	5	P-23	4	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—
	35 シラップA4 30 (MMA/NPGDMA/ P-22=14/5/11)	61	P-11	4	P-24	5	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—
	36 シラップA4 30 (MMA/NPGDMA/ P-22=14/5/11)	61	P-12	3	P-25	6	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—
比較例	37 シラップA5 28 (MMA/BDMA/P- 22=14/4/10)	46	P-12	2	P-24	4	20	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	38 MMA 15 NPGDMA 8	61	P-11	16	—	—	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	◎	○	◎	○+	◎	◎	—	—
	2 MMA 15 NPGDMA 8	61	—	—	P-23	16	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	×	◎	×	◎	◎	◎	—	—
	3 MMA 15 NPGDMA 8	61	—	—	P-25	16	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	×	◎	×	◎	◎	◎	—	—
	4 シラップA4 30 (MMA/NPGDMA/ P-22=14/5/11)	61	—	—	P-24	9	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	×	◎	×	◎	◎	◎	—	—
5	シラップA4 30 (MMA/NPGDMA/ P-22=14/5/11)	61	—	—	P-22	9	—	パーキ サ 3M	0.8	0.15	×	◎	×	◎	◎	◎	—	—

MMA : メチルメタクリレート、 NPGDMA : ネオペンチルグリコールジメタクリレート、 BDMA : 1, 3-ブチレンジングリコールジメタクリレート

表 8

	アクリル系単量体 又は アクリル系単量体 混合物 (A)	無機 充填剤 (B)	重合体粉末 (C)		重合体粉末 (D)		無機 充填剤 含有率 脂分子 (E)	硬化剤		内部 解型 剤	禁 止 剤	混練条件		BMC の物性	成形品の物性			
			種類	量	種類	量		種類	量			温度 (℃)	時間 (分)		増 粘 性	貯蔵 安定 性	光 沢	表面 平滑 性
実施例	39 MMA 8 IBXMA 10 NPGDMA 10	61	P-12	11	-	-	-	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	◎	-	-
	40 MMA 12 NPGDMA 10	63	P-16	15	-	-	-	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	◎	-	-
	41 MMA 10 NPGDMA 8 ST 2	65	P-18	15	-	-	-	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	◎	-	-
	42 MMA 7 CHMA 2 EDMA 6	70	P-19	15	-	-	-	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	○	◎	-
比較例	6 MMA 16 TMPTMA 6	65	-	-	P-26	13	-	パー ブチ ル O	0.2	0.15	0.01	25	10	×	○	○	×	-
	7 TMPTMA 7.5 ST 7.5	62	-	-	P-27	23	-	パー ブチ ル D	0.2	0.15	0.01	25	10	×	◎	○	×	-
	8 EDMA 10 TMPTMA 10	60	-	-	P-28	20	-	パー グミ ル D	0.2	0.15	0.01	25	10	×	◎	○	×	-
	43 MMA 13 NPGDMA 15	52	P-11	15	-	-	5	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	◎	◎	◎
実施例	44 MMA 10 IBXMA 5 NPGDMA 10	52	P-11	13	-	-	10	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	◎	◎	◎
	45 MMA 7 IBXMA 4 NPGDMA 13	46	P-11	10	-	-	20	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	◎	◎	◎
	46 BDMA 9 BDMA 13	51	P-17	7	-	-	20	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	◎	○	○
	47 MMA 7 NPGDMA 13	53	P-20	7	-	-	20	パー キ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	10	◎	◎	◎	◎	◎
比較例	9 ST 7.5 TMPTMA 7.5	42	-	-	P-27	23	20	パー ブチ ル D	0.2	0.15	0.01	25	10	×	◎	○	×	×
	10 ST 7.5 TMPTMA 7.5	62	-	-	P-27	23	-	パー ブチ ル D	0.2	0.15	0.01	60	30	×	○	○	-	-
	11 ST 7.5 TMPTMA 7.5	42	-	-	P-27	23	20	パー ブチ ル D	0.2	0.15	0.01	60	30	×	○	◎	×	×

NMA: メチルメタクリレート, CHMA: シクロヘキシルメタクリレート, IBXMA: イソブチルメタクリレート,
 NPGDMA: ノンペンチルグリコールジメタクリレート, BDMA: 1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレート, EDMA: エチレンジグリコールジメタクリレート,
 TMPTMA: トリメチロールプロパントリメタクリレート, ST: スチレン

表 9

	アクリル系単量体 又は アクリル系単量体 混合物 (A)	無機 充填 剤 (B)	重合体粉末 (C)		重合体粉末 (D)	無機 充填剤 含有荷 重粒子 (E)	硬化剤		内部 離型剤	禁止剤	混練条件		BMCの物性				成形品の物性			
			種類	量	種類	量	種類	量			温度 (℃)	時間 (分)	混練 押出し 速度 (kg/h)	増粘 性	混練 押出し 速度 (kg/h)	増粘 性	増粘 性	混練 押出し 速度 (kg/h)	増粘 性	増粘 性
実施 例	MMA 12	63	P-16	15	-	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	4	60	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	NPGDMA 10																			
	MMA 6.5																			
比較 例	IBXMA 6.5	61	P-11	16	-	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	0.01	40	1	150	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	NPGDMA 10																			
	MMA 16	65	-	-	P-26	13	パーキ サ 3M	0.2	0.15	0.01	25	4	60	X	X	◎	X	◎	X	◎
実施 例	TMP TMA 6																			
	TMP TMA 7.5	62	-	-	P-27	23	パーキ サ 3M	0.2	0.15	0.01	25	4	60	X	X	◎	X	◎	X	◎
	ST 7.5																			
比較 例	EDMA 10	60	-	-	P-28	20	パーキ サ 3M	0.2	0.15	0.01	25	4	60	X	X	◎	X	◎	X	◎
	TMP TMA 10																			
	MMA 7	60	-	-	P-28	28	パーキ サ 3M	0.8	0.15	0.01	95	2	-	-	-	-	-	-	-	-
実施 例	NPGDMA 5																			
	MMA 13	52	P-11	15	-	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	0.01	25	4	60	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	NPGDMA 15																			
比較 例	MMA 7.5	53	P-11	8	-	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	0.01	45	0.5	200	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	IBXMA 4																			
	BDMA 7.5																			
比較 例	MMA 8	51	P-11	14	-	-	パーキ サ 3M	0.8	0.15	0.01	40	1	150	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	IBXMA 4																			
	NPGDMA 13																			

MMA:メチルメタクリレート、CHMA:シクロヘキシルメタクリレート、IBXMA:イソボルニルメタクリレート、NPGDMA:ネオペンチルグリコールジメタクリレート、BDMA:1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、EDMA:エチレンジグリコールジメタクリレート、TMP TMA:トリメチロールプロパントリメタクリレート、ST:スチレン

BMCの増粘性

- ◎：混練している間に増粘して餅状になっており、混練直後でもべたつきがなく、取り扱い性が極めて良好。
- ：混練直後はべたつきのある半餅状物であるが、室温で16時間熟成することにより、べたつきのない取り扱い性が良好な状態になる。
- ×：混練中には増粘せず、混練直後は半分配状であり、べたついて取り扱い性が極めて不良。BMC餅状物を得るためには60℃で24時間以上の熟成を必要とした。

BMCの押し出し賦型性

- ◎：押し出したBMCの温度は50℃以下であり、問題なくシート状に押し出せた。
- ：シート状に押し出したが、BMCの粘度が高く、シエアー熱が蓄積し、BMCの温度が80℃まで上昇した。

BMCの連続混練押し出し賦型性

- ：押し出したBMCの温度は60℃以下であり、問題なくシート状に押し出せた。
- ×：押し出したBMCは増粘しておらず、半分配状の状態であり、べたついて取り扱い性が悪く、シート形状にはならなかった。
- ××：混練押し出し機中でBMCが硬化してしまい、押し出せなかった。

BMCの賦型後の形状安定性

- ◎：熟成後のアクリル系BMCの形状は、熟成前のシート形状をそのまま保っていた。
- ：熟成後のシート状BMCは、寸法が若干変化していたものの、シート形状を保っていた。
- ×：押し出し物は柔らかすぎてシートの形状を保たなかった。

BMCの貯蔵安定性

- ◎：23℃の雰囲気下で3ヶ月以上放置しても硬化せず、保存安定性が極めて良好であった。
- +：23℃の雰囲気下で放置したところ、2ヶ月間は硬化せず、保存安定性

が非常に良好であった。

○：23℃の雰囲気下で放置したところ、1ヶ月間は硬化せず、保存安定性が良好であった。

×：23℃の雰囲気下で放置したところ、2週間で硬化した。

成形品の光沢

◎：光沢が極めて高い。

○：光沢が高い。

△：光沢がある。

×：光沢が低い。

成形品の表面平滑性

◎：ピンホールが全くなく、表面平滑性が極めて高い。

○：ピンホールがなく、表面平滑性が高い。

△：ピンホールがあり、表面平滑性が低い。

×：ピンホールが多く、表面平滑性が極めて低い。

成形品の石目模様の鮮明性

◎：極めて鮮明で非常に意匠性に優れる。

○：鮮明で意匠性に優れる。

△：石目がややぼやけており、意匠性に劣る。

×：石目がぼやけており、非常に意匠性に劣る。

××：石目の模様材である無機充填剤含有樹脂粒子が溶解しており、御影石調の外観が得られず、外観が極めて悪かった。

成形品の石目の模様ムラ

◎：模様ムラが全くなく、非常に意匠性に優れる。

○：模様ムラがなく、意匠性に優れる。

△：模様ムラあり、意匠性に劣る。

×：模様ムラがひどく、非常に意匠性に劣る。

成形品の耐熱水性

◎：色変化が極めて小さかった。

○+：色変化がかなり小さかった。

○：色変化が小さかった。

×：色変化が大きかった。

以上の各実施例からも明らかなように、増粘剤として特定の嵩密度と吸油量を有し、かつ、反応性界面活性剤を用いた乳化重合または界面活性剤を使用しない乳化重合により得られる重合体粉末を使用することによって、短時間で増粘し、耐熱水性の良好なアクリル系人工大理石が得られるアクリル系SMC又はBMCを得ることが可能になり、また、特定の増粘剤を併用することによって、増粘速度をコントロールすることが可能となり、さらには、特定の条件下で混練することにより、保存安定性が良好なアクリル系SMC又はBMCを得ることが可能となり、これを用いて製造されるアクリル系人工大理石は優れた外観を有しており、耐熱水性が極めて良好で、工業上非常に有益なものである。

請求の範囲

1. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A)、無機充填剤 (B)、及び、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末 (C) を含有するアクリル系 SMC 又は BMC において、

重合体粉末 (C) が、界面活性剤を含有しない重合体粉末 (C1)、及び/又は、反応性界面活性剤を構成成分とする重合体粉末 (C2) からなるアクリル系 SMC 又は BMC。

2. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A)、無機充填剤 (B)、及び、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末 (C) を含有するアクリル系 SMC 又は BMC において、

重合体粉末 (C) が、重量平均分子量が10万以上250万未満の範囲内である非架橋重合体粉末 (C3)、重量平均分子量が250万以上500万以下の範囲内である非架橋重合体粉末 (C4)、及び、架橋重合体粉末 (C5) から選ばれる少なくとも2種を含有するアクリル系 SMC 又は BMC。

3. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A)、無機充填剤 (B)、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末 (C)、及び、比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内である重合体粉末 (D) を含有するアクリル系 SMC 又は BMC。

4. さらに無機充填剤含有樹脂粒子 (E) を含有する請求項1～3の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

5. 重合体粉末 (C) の平均粒子径が、 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲内である請求項1～3の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

6. 重合体粉末 (C) が、一次粒子同士が凝集した二次凝集体である請求項 1～3 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

7. 重合体粉末 (C) の一次粒子の平均粒子径が、 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内である請求項 6 記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

8. 重合体粉末 (C) が、乳化重合して得られるものである請求項 1～3 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

9. 反応性界面活性剤が、界面活性剤分子中に 1～5 個の重合性官能基を有するものである請求項 1 記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

10. 重合体粉末 (C) が、アクリル系重合体から構成される請求項 1～3 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

11. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A) が、多官能性アクリル系単量体を含有する請求項 1～3 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

12. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A) が、ネオペンチルグリコールジメタクリレート及び／又は 1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートを含む請求項 11 記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

13. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A)、無機充填剤 (B)、及び、高密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が 16 倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末 (C) を、均一混合して増粘させて餅状物とした後に、押し出して、所定の形状に賦型するアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法において、

重合体粉末 (C) として、重量平均分子量が 10 万以上 250 万未満の範囲内である非架橋重合体粉末 (C3)、重量平均分子量が 250 万以上 500 万以下の範囲内である非架橋重合体粉末 (C4)、及び、架橋重合体粉末 (C5) から選ばれた少なくとも 2 種を併用する、アクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

14. 成分 (A)～(C) と共に、さらに無機充填剤含有樹脂粒子 (E) を用いて、これらを均一混合して増粘させて餅状物とした後に、押し出して、所定の形状に賦型する請求項 13 記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

15. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A)、無機充填剤 (B)、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末 (C)、及び、比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内である重合体粉末 (D) を、均一混合して増粘させて餅状物とした後に、押し出して、所定の形状に賦型するアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

16. 成分 (A) ～ (D) と共に、さらに無機充填剤含有樹脂粒子 (E) を用いて、これらを均一混合して増粘させて餅状物とした後に、押し出して、所定の形状に賦型する請求項 15 記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

17. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A)、無機充填剤 (B)、及び、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末 (C) を、 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲内で20分以内に混練し、増粘させる工程を含むアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

18. 成分 (A) ～ (C) と共に、さらに無機充填剤含有樹脂粒子 (E) を用いて、これらを $20 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲内で20分以内に混練し、増粘させる請求項 17 記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

19. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A)、無機充填剤 (B)、及び、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である重合体粉末 (C) を、 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲内で均一混合すると同時に増粘させて餅状物とした後に押し出す工程を20分以内に行い、所定の形状に連続的に賦型するアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

20. 成分 (A) ～ (C) と共に、さらに無機充填剤含有樹脂粒子 (E) を用いて、これらを $20 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲内で均一混合すると同時に増粘させて餅状物とした後に押し出す工程を20分以内に行い、所定の形状に連続的に賦型する請求

項 19 記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

21. 重合体粉末 (C) が、乳化重合して得られるものである請求項 13～20 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

22. 重合体粉末 (C) の平均粒子径が、 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲内である請求項 13～20 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

23. 重合体粉末 (C) が、一次粒子同士が凝集した二次凝集体である請求項 13～20 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

24. 重合体粉末 (C) の一次粒子の平均粒子径が、 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内である請求項 23 記載のアクリル系 SMC 又は BMC。

25. 重合体粉末 (C) が、アクリル系重合体から構成される請求項 13～20 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

26. 重合体粉末 (C) が、非架橋重合体からなる請求項 15～20 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

27. 重合体粉末 (C) が、コア／シェル構造を有する請求項 15～20 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

28. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A) が、多官能性アクリル系単量体を含有する請求項 13～20 の何れか一項記載の記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

29. アクリル系単量体又はアクリル系単量体混合物 (A) が、ネオペンチルグリコールジメタクリレート及び／又は 1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートを含む請求項 28 記載のアクリル系 SMC 又は BMC の製造方法。

30. 請求項 1～3 の何れか一項記載のアクリル系 SMC 又は BMC を、加熱加圧硬化するアクリル系人工大理石の製造方法。

31. 請求項 4 記載のアクリル系 SMC または BMC を、加熱加圧硬化するアクリル系人工大理石の製造方法。

32. 請求項 13～20 の何れか一項記載の方法により製造されたアクリル系 SMC 又は BMC を、加熱加圧硬化するアクリル系人工大理石の製造方法。

33. 嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アamani油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに

対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であり、反応性界面活性剤を構成成分とする重合体粉末(C2)からなる増粘剤。

34. 嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 以下の範囲内であり、アamani油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上であり、比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であり、界面活性剤を含有しない重合体粉末(C1)からなる増粘剤。

FIG. 1

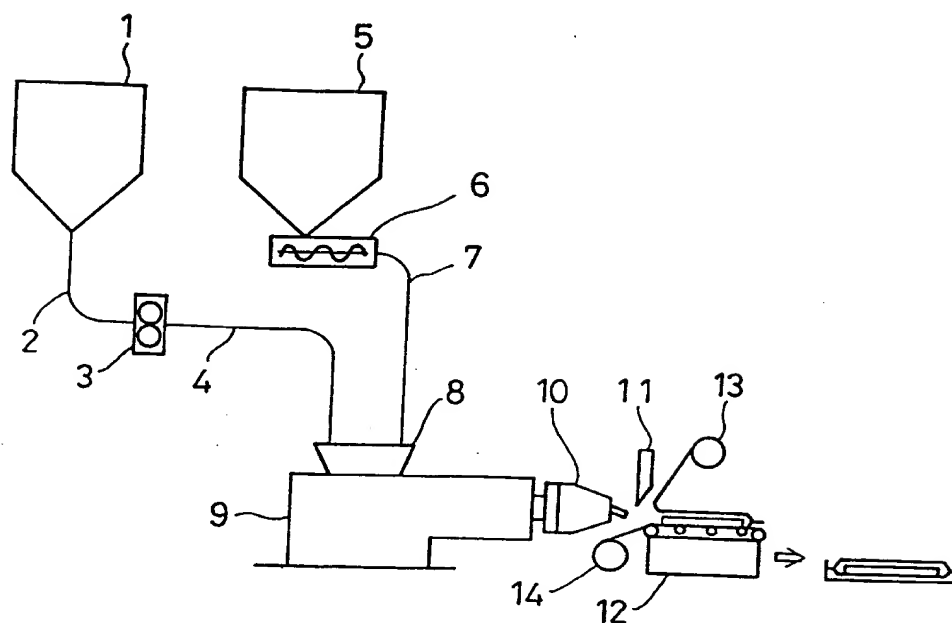
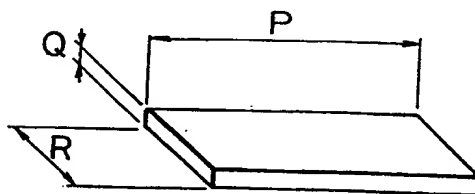


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04799

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ B29B11/16, C04B26/06, C08L33/06 // B29K105:06, B29K33:00</p>		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED</p>		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁶ B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24, C04B26/04-26/08, C08L33/04-33/16</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-111084, A (Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.), 28 April, 1997 (28. 04. 97), All references (Family: none)	1-34
A	JP, 62-215633, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co.,Ltd.), 22 September, 1987 (22. 09. 87), All references & EP, 211657, A	1-34
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>		
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search 12 January, 1999 (12. 01. 99)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 26 January, 1999 (26. 01. 99)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04799

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ B29B11/16, C04B26/06, C08L33/06
//B29K105:06, B29K33:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24,
C04B26/04-26/08, C08L33/04-33/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926 - 1998 年
 日本国公開実用新案公報 1971 - 1998 年
 日本国実用新案登録公報 1996 - 1998 年
 日本国登録実用新案公報 1994 - 1998 年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-111084, A (三菱レイヨン株式会社), 28. 4 月. 1997 (28. 04. 97), 全文献 (ファミリーなし)	1-34
A	J P, 62-215633, A (日本触媒化学工業株式会社), 2 2. 9月. 1987 (22. 09. 87), 全文献 & E P, 211 657, A	1-34

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 01. 99

国際調査報告の発送日

26.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野村 康秀

電話番号 03-3581-1101 内線 3431